

**Elektrocyclisierungs- und Cycloadditionsreaktionen
der Systeme**

**2-Oxa-, 2-Thia- und 2-Azabicyclo [3.1.0] hex-3-en
(Homofuran, Homothiophen und Homopyrrol)**

Dissertation

**zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum**

**vorgelegt von
Dietmar Schröer
aus Iserlohn**

Bochum 1987

Elektrocyclisierungs- und Cycloadditionsreaktionen
der Systeme

2-Oxa-, 2-Thia- und 2-Azabicyclo[3.1.0]hex-3-en
(Homofuran, Homothiophen und Homopyrrol)

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Dietmar Schröder
aus Iserlohn

Bochum 1987

Referent:

Prof. Dr. F.-G. Klärner

Korreferent:

Prof. Dr. W. Kirmse

Tag der mündlichen Prüfung:

22. Januar 1987

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1983 bis Mai 1986 am Lehrstuhl für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. F.-G. Klärner, danke ich für das Thema dieser Arbeit sowie für die stets gewährte Unterstützung bei der Durchführung und die zahlreichen anregenden Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. W.R. Roth danke ich für sein stets gezeigtes Interesse und die großzügige Unterstützung mit Institutsmitteln.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung

1.1. Bedeutung der Eltern in der Kindheit 20 und 21

1.2. Bedeutung der Eltern 22 und 23

1.3. Bedeutung der Eltern 24 und 25

1.4. Bedeutung der Eltern 26 und 27

1.5. Bedeutung der Eltern 28 und 29

1.6. Bedeutung der Eltern 30 und 31

1.7. Bedeutung der Eltern 32 und 33

1.8. Bedeutung der Eltern 34 und 35

1.9. Bedeutung der Eltern 36 und 37

1.10. Bedeutung der Eltern 38 und 39

1.11. Bedeutung der Eltern 40 und 41

1.12. Bedeutung der Eltern 42 und 43

Meinen Eltern in Dankbarkeit

2.1. Bedeutung der Eltern 44 und 45

2.2. Bedeutung der Eltern 46 und 47

2.3. Bedeutung der Eltern 48 und 49

2.4. Bedeutung der Eltern 50 und 51

Inhaltsverzeichnis

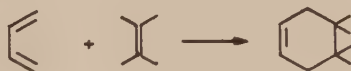
	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Synthese und Reaktionen von Homofuran 10 und Homothiophen 11	7
2.1. Synthese von 10 und 11	7
2.2. Reaktionen von Homofuran 10	8
2.2.1. Reaktion von Homofuran 10 mit N-Phenylmaleinimid, Fumaro- und Maleonitril	9
2.2.2. Reaktion von Homofuran 10 mit Tetracyanoethylen	18
2.2.3. Reaktion von Homofuran 10 mit Singulett-Sauerstoff, N-Phenyltriazolindion und Diethylenazodicarboxylat	20
2.3. Reaktionen von Homothiophen 11	22
2.4. Diskussion der Ergebnisse	26
3. Kinetische Analyse der Reaktion von Homofuran 10 mit Fumaronitril und N-Phenylmaleinimid, Teil I	27
4. Elektrocyclische Ringöffnung im Homofuransystem	34
5. Kinetische Analyse der Reaktion von Homofuran 10 mit Fumaronitril und N-Phenylmaleinimid, Teil II	48
5.1. Cycloadditionsreaktionen von Homofuran 10 bei hohem Druck (bis 7 kbar)	48
5.2. Cycloaddition von Fumaronitril an optisch aktives Homofuran bei hohem Druck	56
6.1. Cycloaddition von exo- und endo-6-Methylhomofuran exo-10a und endo-10a mit Tetracyanoethylen, Fumaronitril und N-Phenylmaleinimid	62

6.2. Diskussion der Ergebnisse	79
7.1. Elektrocyclische Ringöffnung im Homopyrrol- und Homothiophensystem	91
7.2. Diskussion der Ergebnisse	100
8.1. Konkurrenz zwischen zentralem und peripherem Bin- dungsbruch im Homofuran-, Homopyrrol- und Homo- thiophensystem	104
8.2. Diskussion der Ergebnisse	111
9. Zusammenfassung	113
10. Experimenteller Teil	120
11. Anhang	248
12. Literaturverzeichnis	253

1. Einleitung

Die mechanistische Aufklärung von Cycloadditionen hat sowohl von theoretischer als auch von experimenteller Seite starkes Interesse gefunden ¹⁾. Besonders trifft dies für die Diels-Alder-Reaktion zu, die nach Woodward und Hoffmann ^{1a)} im Sinne einer symmetrieerlaubten konzertierten Cycloaddition abläuft ²⁾. Von Diels und Alder im Jahre 1928 entdeckt, bietet sie einen bequemen und hochspezifischen Syntheseweg für den Sechsring; sie findet beispielsweise eine immer größere Anwendung in der Naturstoffsynthese ³⁾.

Schema 1



Diels-Alder-Reaktionen, bei denen das Dien oder das Dienophil durch Methylengruppen verbrückt sind, bezeichnet man häufig als Homo-Diels-Alder-Reaktionen. Bekannt sind vor allem diejenigen, bei denen entweder die π^2 -Komponenten eines Diens voneinander durch eine Methylengruppe getrennt sind (Typ I) oder bei denen in der Dienkomponente eine oder beide Doppelbindungen durch Cyclopropanringe ersetzt sind (Typ II und III). Weniger geläufig ist Typ IV, bei dem anstelle eines Olefins ein Cyclopropanring reagiert; bekannt sind hier lediglich Additionen eines Cyclopropanons an ein Diensystem, für die im Primärschritt häufig eine intermediäre Öffnung des Cyclopropansystems zum entsprechenden Oxallylsystem angenommen wird ^{4a-c)}. Beispiele für die verschiedenen Typen von

Homo-Diels-Alder-Reaktionen sind in Tab.1 aufgeführt.

Schema 2

Typ I



Typ II



Typ III



Typ IV

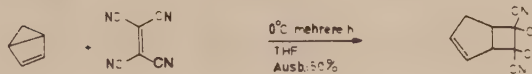


Tab. 1 : Beispiele für Homo-Diels-Alder-Reaktionen

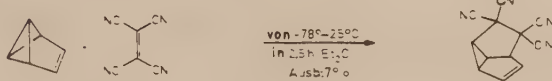
Typ I	Lit.
$n=1,2$	5
	6
	7

Typ II

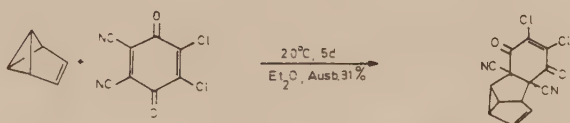
Lit.



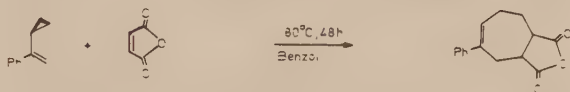
8



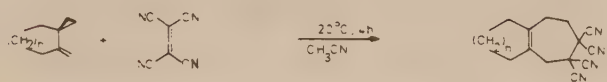
9



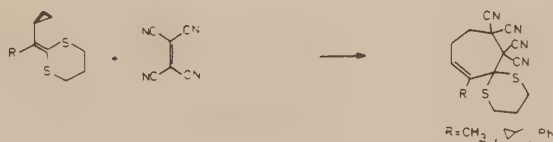
9



10 d



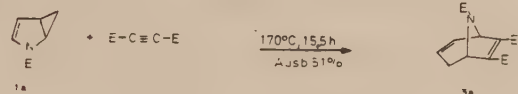
10 a-c



11



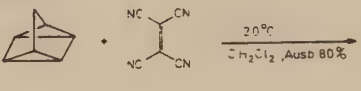
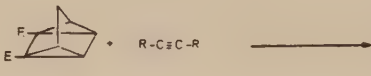
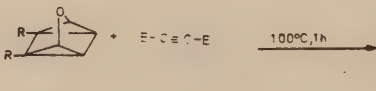
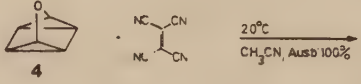
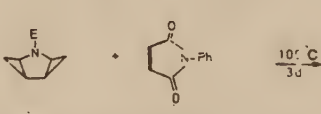
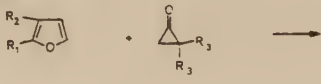
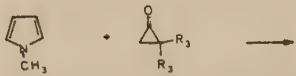
12



12



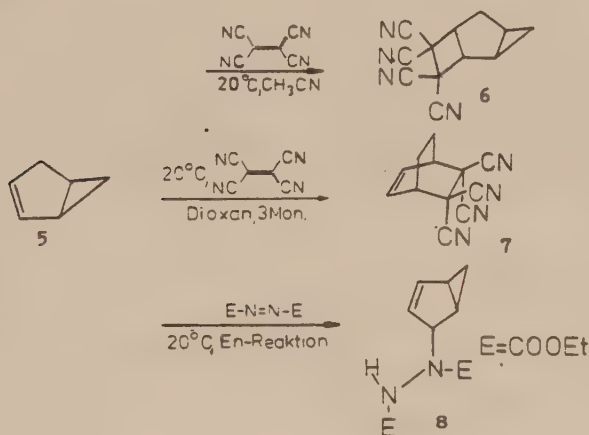
12

Typ III		Lit.
	20°C CH_2Cl_2 , Ausb 80%	13 a, b
		13 a 14 b
	$100^{\circ}\text{C}, 1\text{h}$	7 14 a
	20°C CH_3CN , Ausb 100%	7
	10°C 3d	15
Typ IV		
		4 a-c
		4 b

Anders als die Diels-Alder-Reaktion findet die Homo-Diels-Alder-Reaktion, bei der in der Dienkomponente eine oder beide Doppelbindungen durch Cyclopropanringe ersetzt sind (Typ II und III), häufig nur mit sehr reaktiven Dienophilen statt. In vielen Fällen wird ein mehrstufiger, meist polarer Reaktionsmechanismus diskutiert. Eine der bemerkenswerten Ausnahmen scheint die von Fowler und Mitarbeiter ¹²⁾ entdeckte Reaktion der Homopyrrolsysteme 1a und 1b (s. Tab. 1) zu sein. Diese

Reaktion ist umso überraschender, wenn man bedenkt, daß das Bicyclo(3.1.0)hex-2-en (Homocyclopentadien) 5 keine derartige Cycloaddition eingeht 16).

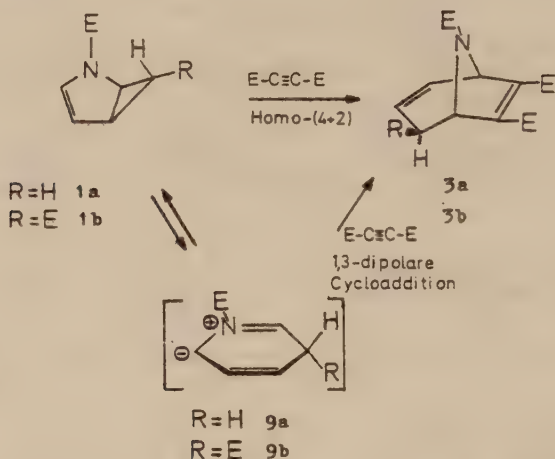
Schema 3



Für die Cycloaddition des Homopyrrolsystems werden daher zwei Möglichkeiten diskutiert. Die erste besteht in der schon erwähnten (4+2)-Homo-Diels-Alder-Reaktion. Aufgrund einer Studie mit dem Diester 1b nahmen Fowler und Mitarbeiter 12) an, daß in diesem Fall das Dienophil von der endo-Seite des Homopyrrolsystems angreifen muß. Die zweite Möglichkeit besteht in einer reversiblen elektrocyclischen Ringöffnung von 1a und 1b zum formalen Dipol 9a bzw. 9b, die nach den Woodward-Hoffmann-Regeln unter Einbeziehung des freien Elektronenpaares am Stickstoff ein erlaubter ($\pi_s^2 + \sigma_s^2 + \psi_s^2$)-Prozeß sein sollte. Zur Erklärung der Produkte 3a und 3b wird dann in einem zweiten nachfolgenden Schritt eine 1,3-dipolare Cycloaddition an 9a

bzw. 9b angenommen; die Bildung von 3b müßte über eine Cycloaddition an 9b von der sterisch weniger gehinderten Seite erklärt werden.

Schema 4



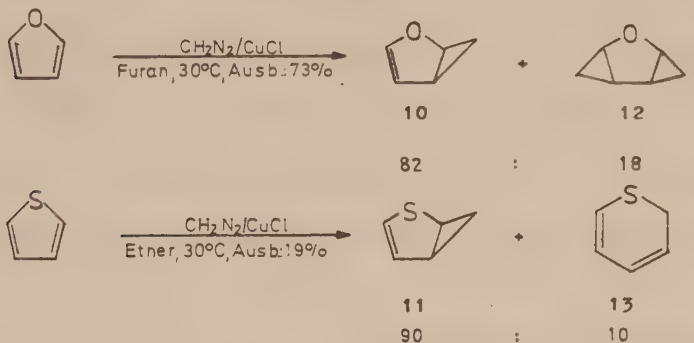
In dieser Arbeit soll zunächst untersucht werden, ob zum Homopyrrol heteroanaloge Systeme ebenfalls zu dieser bemerkenswerten (4+2)-Cycloaddition befähigt sind. Wir entschlossen uns, dies zu testen am jeweils leicht zugänglichen Homofuran (2-Oxabicyclo(3.1.0)hex-3-en) 10 und Homothiophen (2-Thiabicyclo(3.1.0)hex-3-en) 11. Im zweiten Teil der Arbeit ist dann eine Studie zum Reaktionsverlauf geplant. Besonders interessiert hier die Unterscheidung zwischen den beiden am Homopyrrolsystem 1a und 1b vorgestellten Möglichkeiten - die (4+2)-Homo-Diels-Alder-Reaktion gegenüber der elektrocyclischen Ringöffnung mit anschließender 1,3-dipolarer Cycloaddition.

2. Synthese und Reaktionen von Homofuran 10 und Homothiophen 11

2.1. Synthese von 10 und 11

Müller, Kessler, Fricke und Suhr ¹⁷⁾ haben bereits 1963 die Synthese der beiden Systeme 10 und 11 durch Addition von Methylen an Furan bzw. Thiophen beschrieben. Das Methylen wurde hierbei in Gegenwart des Heteroaromaten aus gasförmigem Diazomethan Kupfer(I)bromid katalysiert generiert ¹⁸⁾. Die von den Autoren angegebenen Ausbeuten betragen für die Darstellung von 10 50% und von 11 22% (jeweils bezogen auf Diazomethan).

Schema 5



Da wir die in der Literatur angegebenen Ausbeuten nicht reproduzieren konnten ¹⁹⁾, haben wir das Verfahren modifiziert. Zur Synthese des Homofurans 10 wurde das Diazomethan direkt in Furan hergestellt und dann bei 30°C in Gegenwart von Kupfer(I)chlorid katalytisch zersetzt. Dabei entstand in 73%iger Ausbeute ein (82:18)-Gemisch aus Homofuran 10 und Bishomofuran 12, das ebenfalls schon von Müller und Mitarbeiter ¹⁷⁾ be-

schrieben wurde. Die beiden Substanzen 10 und 12 ließen sich problemlos gaschromatographisch voneinander trennen.

Bei der Synthese von Homothiophen 11 wurde eine etherische Diazomethanolösung zu einer Suspension von Kupfer(I)chlorid und Thiophen getropft. Außer 11 entstand hier 2H-Thiopyran 13 im Verhältnis 90:10; 13 ließ sich gaschromatographisch abtrennen und durch Vergleich mit Literaturwerten ^{65,66}) ¹H-NMR-spektroskopisch zuordnen. Die Ausbeute des Gemisches betrug 19 %. Ein wesentlicher Vorteil der hier beschriebenen Darstellung von 10 und 11 besteht darin, daß wir anders als Müller und Mitarbeiter kein gasförmiges Diazomethan benötigen, von dem bekannt ist, daß es zu heftigen Explosionen neigt. Das Homofuran ist relativ stabil und kann unter Inertgasatmosphäre und unter Ausschluß von Säure-Katalyse im Kühlschrank mehrere Monate ohne merkliche Zersetzung aufbewahrt werden. Homothiophen 11 ist dagegen wesentlich polymerisationsfreudiger. Außerdem lagert es sich am Tageslicht bei Raumtemperatur teilweise zu 13 um.

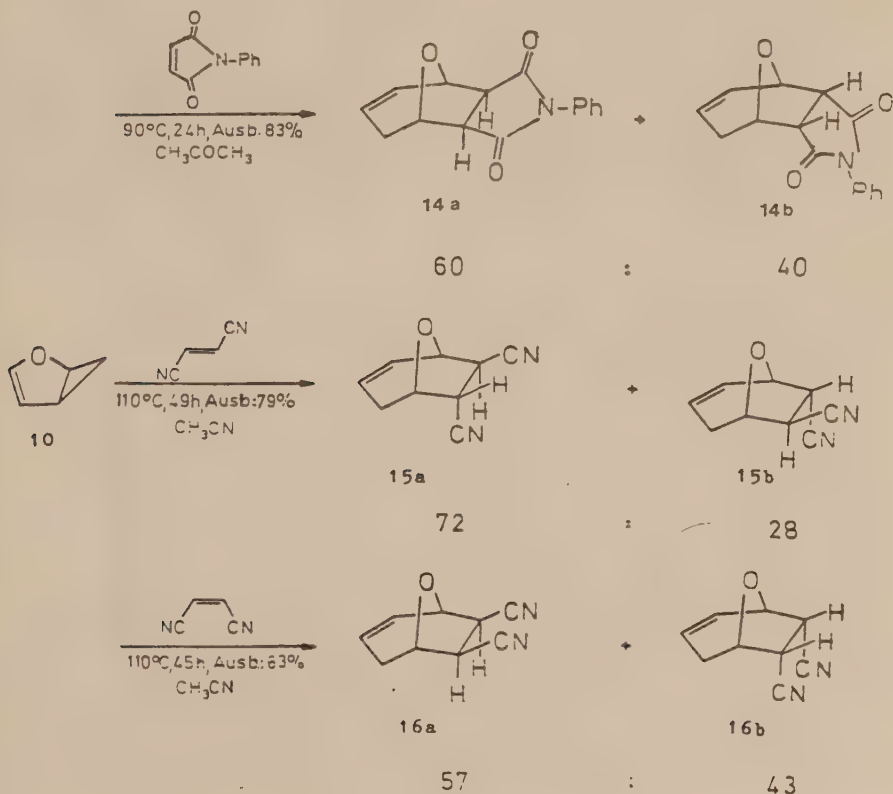
2.2 Reaktionen von Homofuran 10

Die als Reaktionspartner von Homofuran 10 untersuchten Olefine - N-Phenylmaleinimid (NPMI), Fumaronitril (FN), Maleonitril (MN), Tetracyanoethylen (TCNE), Azodicarbonsäurediethylester, N-Phenyltriazolindion (PTAD) sowie Singulettstoffsauerstoff (¹O₂) - lassen sich in drei Gruppen einteilen. Die zuerst genannten drei Olefine (NPMI, FN, MN) reagieren mit Homofuran 10 ausschließlich formal im Sinne der (4+2)-Homo-Diels-Alder-Reaktion, während beim TCNE konkurrierend dazu eine (2+2)-Cy-

cloaddition stattfindet. Im Fall von PTAD, Azodicarbonsäurediethylester und $^{10}_2$ beobachtet man nur Produkte bzw. Folgeprodukte der (2+2)-Cycloaddition. Bei der Umsetzung von Homofuran 10 mit Acetylendicarbonsäuredimethylester konnte anders als bei der der Homopyrrolsysteme 1a und 1b ¹²⁾ kein definiertes Produkt isoliert werden.

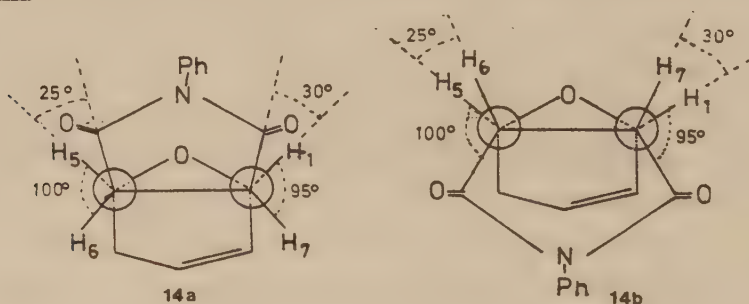
2.2.1. Reaktion von Homofuran 10 mit N-Phenylmaleinimid, Fumaronitril und Maleonitril

Schema 6



Bei der Umsetzung von NPMI und Homofuran 10 in Aceton bei 90°C entstanden in einer Ausbeute von 83% ein Gemisch von 14a und 14b im Verhältnis von 60:40. Nach säulenchromatographischer Trennung ließen sich 14a und 14b in einer Ausbeute von 36% bzw. 24% rein isolieren. Maßgeblich für die ^1H -NMR-spektroskopisch vorgenommene strukturelle Zuordnung von 14a und 14b sind die Diederwinkel zwischen den Brückenkopfprotonen 1- und 7-H bzw. 5- und 6-H (Schema 7).

Schema 7



In 14a betragen beide aus Dreidingmodellen abgeschätzten Diederwinkel H-1-C-1-C-7-H-7 und H-6-C-6-C-5-H-5 ca. 95° bis 100°. Wie aus der Karplus-Gleichung ²⁰⁾ erwartet, beobachtet man zwischen 1- und 7-H sowie 5- und 6-H keine Kopplung. Die 6- und 7-H zugeordneten Signale bei $\delta = 3.56$ und $\delta = 3.28$ ppm sind jeweils zum Dublett ($J_{6,7} = 7.3$ Hz) aufgespalten (s. Abb. 1). Doppelresonanzexperimente sichern die auf S. 142 angegebene Zuordnung der Signale (s. Abb. 35, S. 144). Die entsprechenden Diederwinkel im diastereomeren Addukt 14b betragen lediglich 30° bzw. 25°, so daß man in diesem Fall eine Kopplung zwischen 1- und 7-H bzw. 5- und 6-H in 14b erwartet. Allerdings haben die Protonen 1- und 5-H bzw. 6- und

7-H in 14b jeweils eine sehr ähnliche chemische Verschiebung (s. Abb. 2). Nur durch Doppelresonanzexperimente ist es möglich, die Signale den Protonen genau zuzuordnen und die Kopplung zwischen ihnen zu bestimmen.

Strahlt man ein 2. Rf-Feld in das Multiplett bei $\delta = 3.86$ ppm (6-, 7-H) ein, so beobachtet man erwartungsgemäß für 1- und 5-H jeweils ein Dublett bei $\delta = 4.85$ ppm (1-H, $J_{1,2} = 4.1$ Hz) und $\delta = 4.88$ ppm (5-H; $J_{5,4a} = 5.5$ Hz) (s. Abb. 37, S. 146). Vergleich mit dem ursprünglichen, nicht entkoppelten Multiplett bei $\delta = 4,86$ ppm zeigt, daß die Protonen 1- und 7-H mit $J_{1,7} = 5.6$ Hz bzw. 5- und 6-H mit $J_{5,6} = 4.2$ Hz koppeln. Strahlt man umgekehrt ein 2. Rf-Feld in $\delta = 4.86$ ppm (1-, 5-H) ein, so beobachtet man in der Tat zwei Dubletts bei $\delta = 3.85$ und 3.87 ppm (AB-Spektrum, 6- und 7-H) mit einer Kopplung von $J_{6,7} = 10.1$ Hz (s. Abb. 37, S. 146).

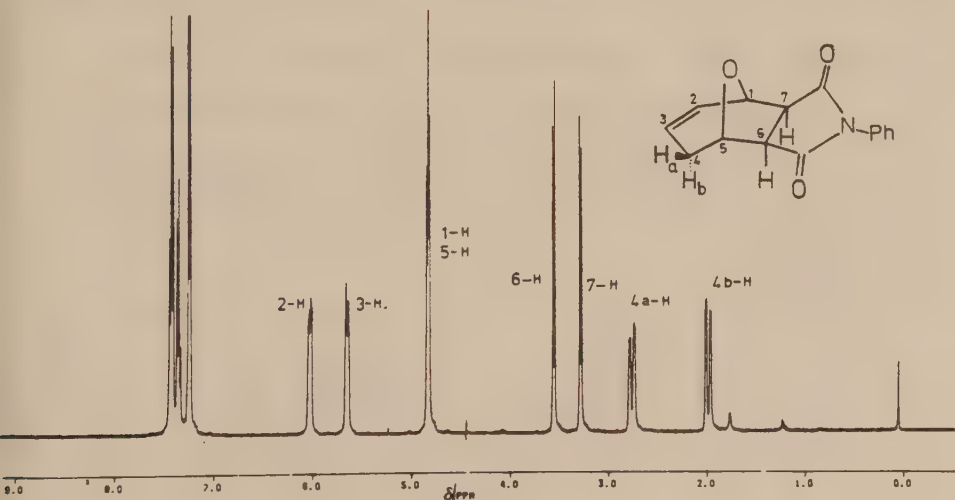


Abb. 1: ^1H -NMR - Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von 14a

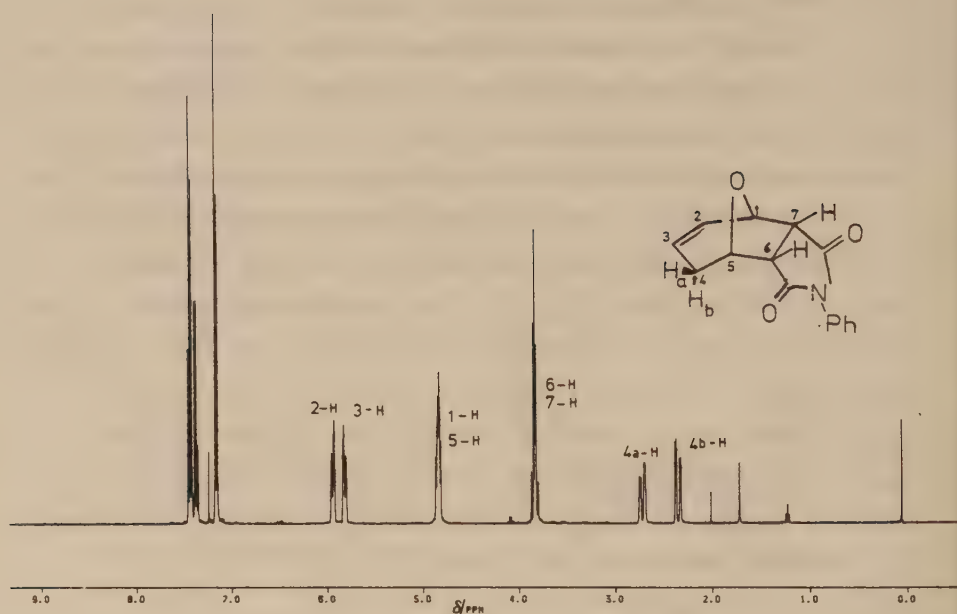
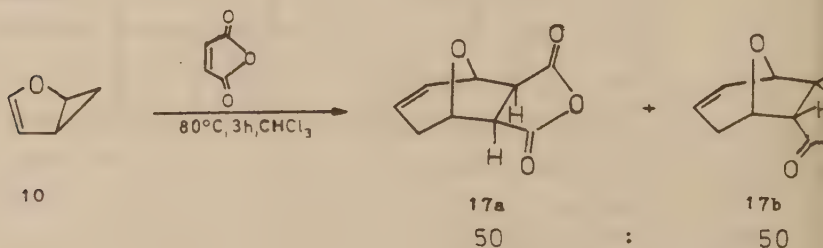


Abb. 2: ^1H -NMR - Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **14b**

Bei der Umsetzung von Homofuran **10** mit Maleinsäureanhydrid (MSA) erhielten Ugi und Herges **21a,b**,¹⁶⁾ ebenfalls ein Gemisch aus exo- und endo-Addukt; es entstanden **17a** und **17b** im Verhältnis 50:50.

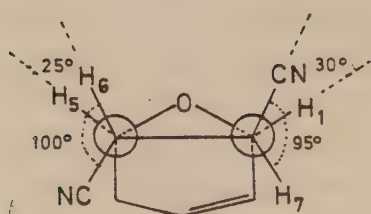
Schema 8



Die endo-Positionen der Carboxylgruppen in der durch Hydrolyse von 17b gebildeten Dicarbonsäure wurden in diesem Fall chemisch durch Bildung eines Jodlactons geklärt. Die Aktivierungsparameter der Reaktion von 10 mit MSA wurden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zu $\Delta H^* = 14.0 \pm 0.7$ kcal/mol und $\Delta S^* = -39.5$ cal/(K·mol) ermittelt (21a,16). Anders als die Diels-Alder-Reaktion z.B. von Furan und MSA (22,1e) verläuft die Homo-Diels-Alder-Reaktion von Homofuran 10 und Homopyrrol 1a (12) mit NPMI (s. Tab. 1) und MSA nicht regiospezifisch.

Das stereochemische Schicksal des Dienophils haben wir für die Reaktionen von Homofuran 10 mit Fumaronitril (FN) und Maleonitril (MN) überprüft. Bei der Reaktion von 10 mit FN bei 110°C in Acetonitril entstanden in 79 %iger Ausbeute ausschließlich die möglichen stereoisomeren trans-Addukte 15a und 15b im Verhältnis 72:28, während bei der Reaktion mit MN unter gleichen Bedingungen in 63 %iger Ausbeute die beiden cis-Addukte 16a und 16b im Verhältnis 57:43 gebildet wurden. Durch Überprüfen der Identität des überschüssigen Fumaro- und Maleonitrils mit Hilfe der Gaschromatographie und HPLC wurde sichergestellt, daß unter den Reaktionsbedingungen keine Isomerisierung im Dienophil stattgefunden hat. Durch HPLC-Trennung ließen sich die Addukte 15a und 15b sowie 16a rein und 16b mit 91 %iger Reinheit (zu 9 % mit 16a verunreinigt) isolieren. Die stereochemische Zuordnung der Nitrilgruppen in 15a und 15b sowie 16a und 16b erfolgte wiederum $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch über die charakteristischen Kopplungen zwischen den vicinalen Wasserstoffen 1- und 7-H bzw. 5- und 6-H (s. Abb. 3-6)

Schema 9

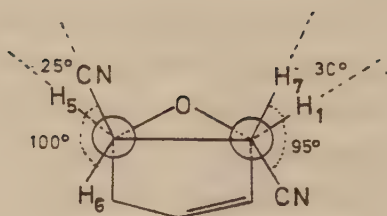


15a

$$J_{1,7}/\text{Hz} \sim 0$$

$$J_{5,6}/\text{Hz} = 8.0$$

$$J_{6,7}/\text{Hz} = 3.4$$

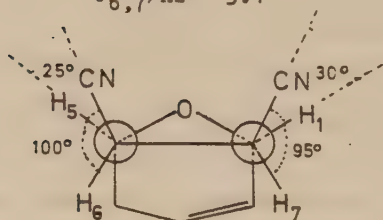


15b

$$J_{1,7}/\text{Hz} = 5.6$$

$$J_{5,6}/\text{Hz} = 1.9$$

$$J_{6,7}/\text{Hz} = 7.5$$

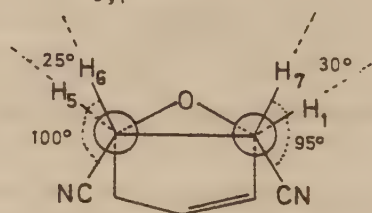


16a

$$J_{1,7}/\text{Hz} \sim 0$$

$$J_{5,6}/\text{Hz} = 2.4$$

$$J_{6,7}/\text{Hz} = 3.4$$



16b

$$J_{1,7}/\text{Hz} = 5.9$$

$$J_{5,6}/\text{Hz} = 7.5$$

$$J_{6,7}/\text{Hz} = 10.9$$

Im Fall der isomeren trans-Addukte 15a und 15b sind jeweils die beiden charakteristischen Kopplungen $J_{1,7}$ und $J_{5,6}$ unterschiedlich groß. Während im Fall von 15a erwartungsgemäß die Protonen 1- und 7-H aufgrund des abgeschätzten Diederwinkels H-1-C-1-C-7-H-7 von 95° nicht koppeln, beträgt die Kopplung zwischen 5- und 6-H in Einklang mit einem Diederwinkel

H-5-C-5-C-6-H-6 von 25° 8.0 Hz. Anders ist, entsprechend dem Dreidingmodell bei 15b, die Kopplungskonstante $J_{1,7}$ mit 5.6 Hz größer als $J_{5,6}$ mit 1.9 Hz.

Die cis-Addukte 16a und 16b unterscheiden sich in ihren ^1H -NMR-Spektren (Abb. 5, 6) von den trans-Addukten 15a und 15b dadurch, daß entweder beide Diederwinkel wie im Fall von 16a 95° bzw. 100° oder nur 25° bzw. 30° wie bei 16b betragen. Entsprechend sind gemäß der Karplus-Gleichung entweder beide Kopplungen $J_{1,7}$ und $J_{5,6}$ klein (16a) oder groß (16b) *).

Die Zuordnung der verschiedenen Protonen in 15a und 15b sowie 16a und 16b erfolgte mit Hilfe von Entkopplungsexperimenten (s. Exp. Teil).

Wie die Ergebnisse aus den Reaktionen von Maleonitril und Fumaronitril mit Homofuran 10 zeigen, laufen die Additionen stereospezifisch cis bezüglich der olefinischen Komponente ab.

* Die durch die Dreidingmodelle idealisierte Form der hier vorgestellten vier Systeme kann allerdings nicht alle beobachteten Kopplungen erklären, wie z. B. im Fall der unterschiedlichen Kopplung $J_{6,7}$ in 15a und 15b ; hier spielen offenbar weitere konformative Effekte eine Rolle.

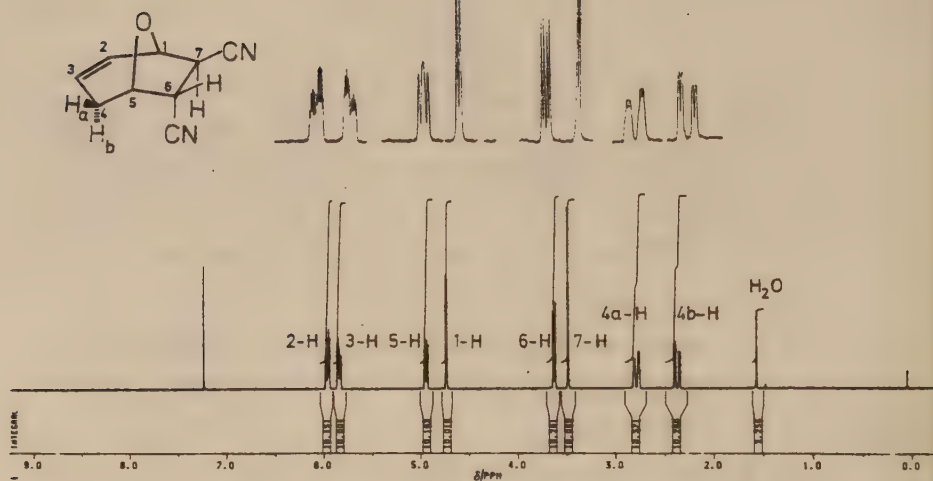


Abb. 3 : $^1\text{H-NMR}$ - Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von 15a

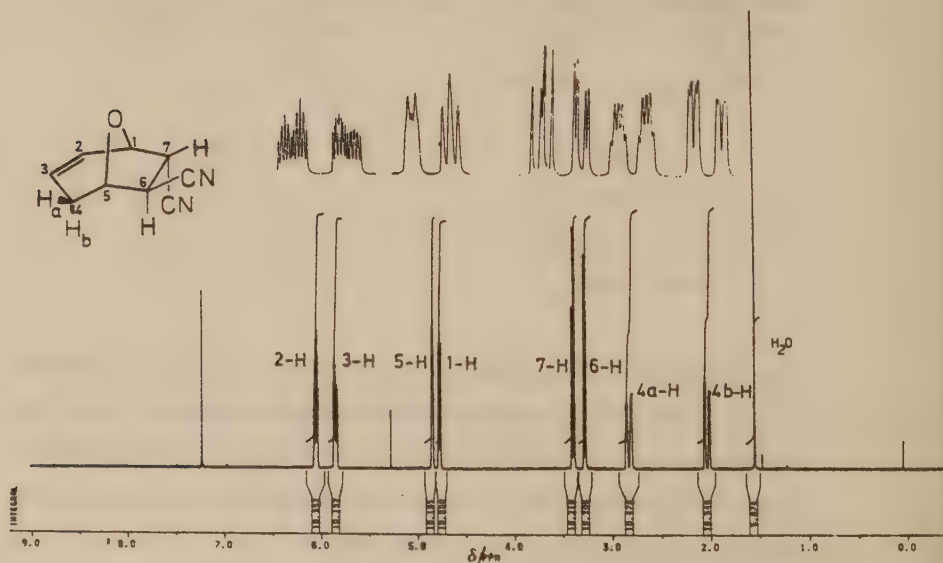


Abb. 4 : $^1\text{H-NMR}$ - Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von 15b

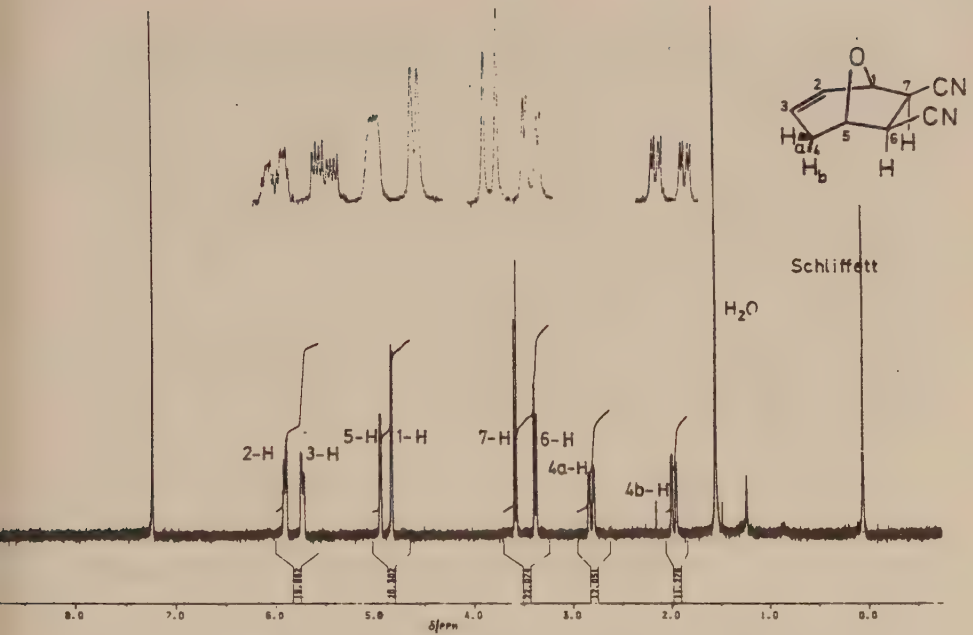


Abb. 5 : ^1H -NMR - Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von 16a

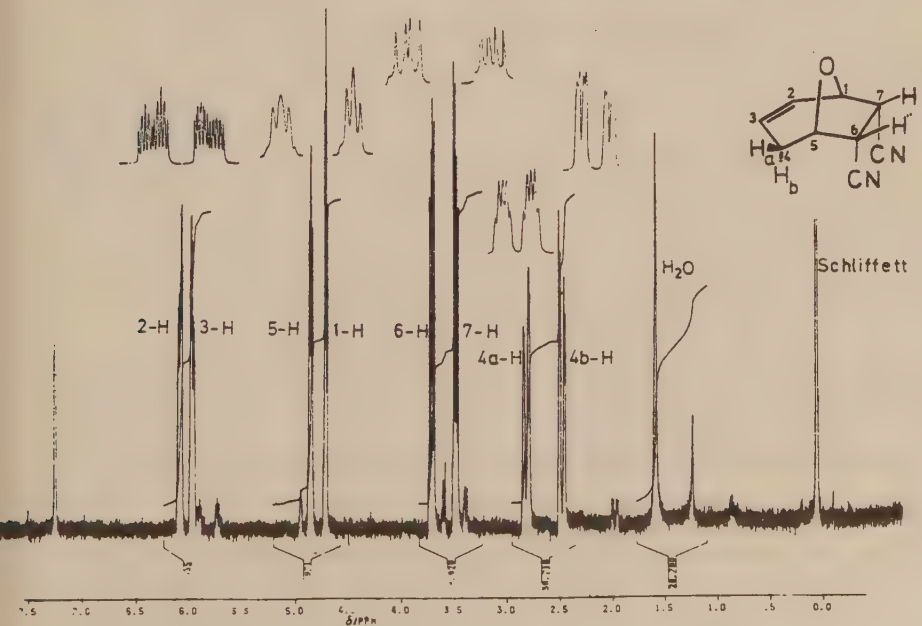
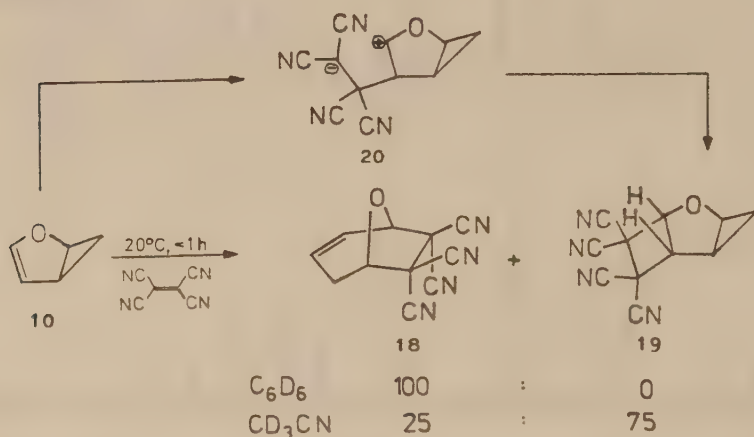


Abb. 6 : ^1H -NMR - Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von 16b

2.2.2. Reaktion von Homofuran 10 mit Tetracyanoethylen

Schema 10



Die Reaktion von Homofuran 10 mit Tetracyanoethylen fand schon bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten mit hohen Ausbeuten statt und durchlief einen farbintensiven Charge-Transfer-Komplex; sie erwies sich als stark lösungsmittelabhängig.

Während in Benzol ausschließlich das (4+2)-Addukt 18 gebildet wurde, entstand in Acetonitril in Konkurrenz dazu das (2+2)-Cycloaddukt 19; beide ließen sich chromatographisch gut voneinander trennen. Die Zuordnung erfolgte mit Hilfe von 400 MHz-¹H-NMR-Spektren (Abb. 7 und 8). Im (2+2)-Cycloaddukt 19 deutet die fehlende Kopplung zwischen 1- und 2-H auf einen Diederwinkel von ca. 90° und damit auf eine anti-Anordnung des Drei- und Vierringes hin.

Zu ähnlichen Ergebnissen für die Reaktion von Homofuran 10 mit TCNE gelangten unabhängig von uns Ugi und Herges 16,21a,b).

Ähnlich wie Huisgen et. al. 25,69,70) für die Umsetzung von

verschiedenen Enolethern mit TCNE gezeigt haben, konnten die Autoren auch die bei der (2+2)-Cycloaddition von TCNE an 10 durchlaufene Zwischenstufe 20 mit Methanol abfangen. Anhand der Abnahme der Farbe des Charge-Transfer-Komplexes zwischen Homofuran 10 und TCNE und ^1H -NMR-spektroskopischen Bestimmung des Produktverhältnisses gelang es Ugi und Herges ^{16,21}, den Verlauf der Reaktion in Dichlormethan (18 ; $\Delta H^\ddagger = 12.9 \pm 0.19$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = -26.5 \pm 0.4$ cal/(K·mol) bzw. Acetonitril (18 ; $\Delta H^\ddagger = 13.7 \pm 0.2$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = -46.6 \pm 0.5$ cal/(K·mol)) kinetisch zu verfolgen.

Bei der Reaktion der Homopyrrolsysteme 1a und 1b mit TCNE in Tetrahydrofuran beschreiben Fowler und Mitarbeiter ¹²) nur die Bildung des entsprechenden (2+2)-Cycloadduktes.

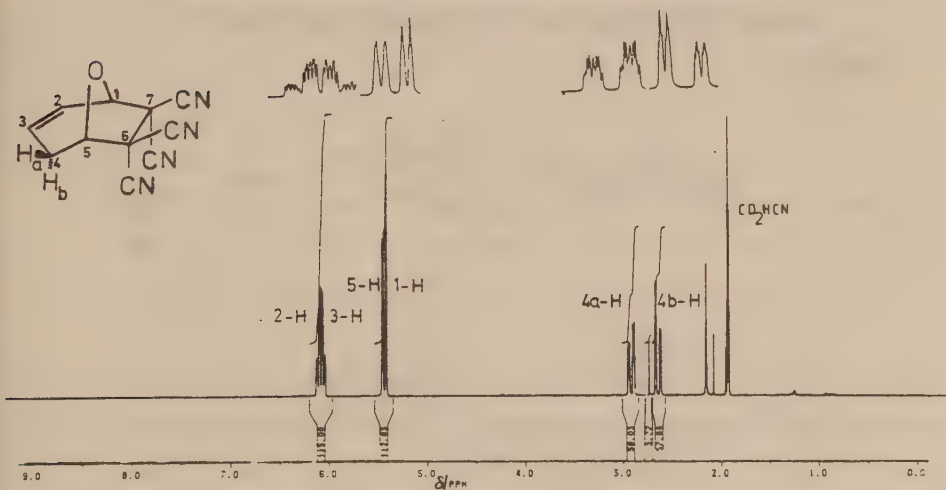


Abb. 7 : ^1H -NMR - Spektrum (400 MHz, CD_3CN) von 18

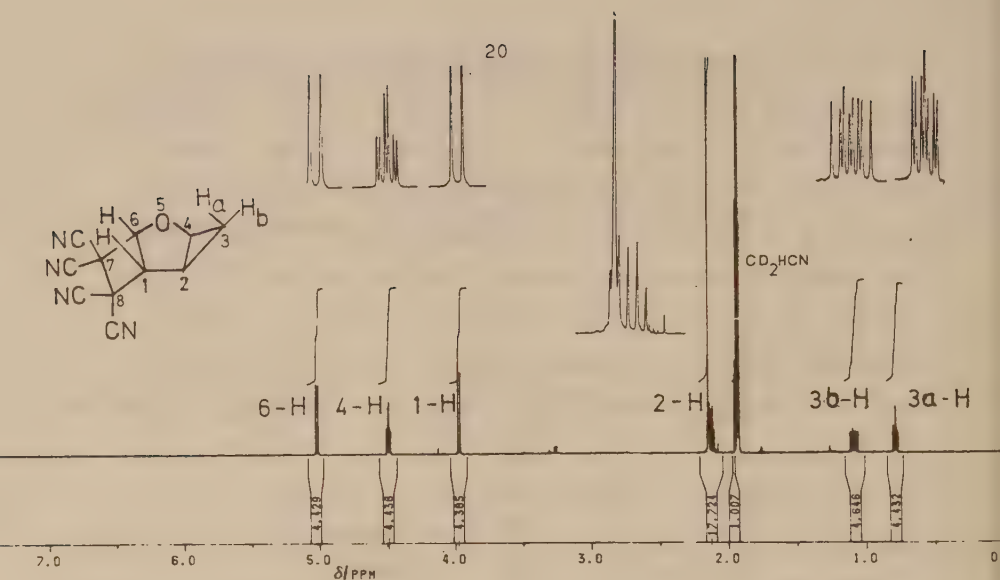
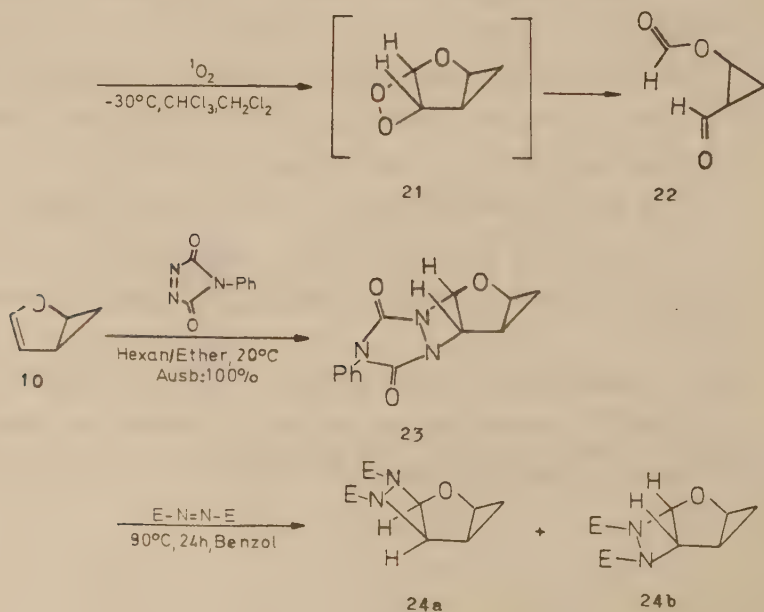


Abb. 8: $^1\text{H-NMR}$ - Spektrum (400 MHz, CD_3CN) von 19

2.2.3. Reaktion von Homofuran 10 mit Singulett-Sauerstoff,
N-Phenyltriazolindion und Diethylenazodicarboxylat

Schema 11



Bei der Addition von Singulett-Sauerstoff, der durch Photosensibilisierung mit Tetraphenylporphin erzeugt wurde, an Homofuran 10 bei -20°C in Dichlormethan- d_2 haben wir ^1H -NMR-spektroskopisch cis-2-Formyloxycyclopropancarbaldehyd 22, das Folgeprodukt des Dioxetans 21, nachgewiesen. Bei der Photooxygenierung in einer (2:1:0.1)-Mischung aus Chloroform:Freon:Pyridin bei -30°C gelang es Adam und Griesbeck ²³⁾, mit Hilfe der Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektroskopie das Dioxetan 21 nachzuweisen, für dessen Zerfall eine Aktivierungsenergie von (19 ± 2) kcal/mol bestimmt werden konnte. Bei der Reaktion von Homofuran 10 mit PTAD in Benzol bzw. Hexan/Ether konnten wir ^1H -NMR-spektroskopisch 23 nachweisen. Adam und Griesbeck ²³⁾ kamen bei Durchführung der Reaktion in Lösungsmitteln wie Methylenchlorid, Chloroform bzw. Freon 11 bei -25°C zum gleichen Ergebnis. Sowohl beim Dioxetan 21 als auch beim PTAD-Addukt 23 sprechen die ^1H -NMR-Daten für eine anti-Anordnung von Drei- und Vierring. In beiden Fällen beobachtet man keine Kopplung zwischen 1- und 2-H, was für einen Diederwinkel von nahezu 90° spricht. Bei der Reaktion von 10 mit Azodicarbonsäurediethylester in Benzol bei 90°C konnten wir mit 30 %iger Ausbeute ein Gemisch von zwei (2+2)-Cycloaddukten isolieren, deren Verhältnis ^1H -NMR-spektroskopisch zu ca. 90:10 bestimmt wurde. Es gelang uns nicht, beide Isomeren säulenchromatographisch auf Florisil vollständig voneinander zu trennen. Die ^1H -NMR-Spektren der stark angereicherten Verbindungen geben deutliche Indizien darauf, daß es sich bei dem Hauptprodukt um 24a mit syn-Anordnung von Drei- und Vierring handelt, während im Nebenprodukt 24b beide Ringe anti-ständig zueinander sind. Diese Zuordnung

beruht darauf, daß in **24b** die charakteristische Kopplung zwischen den Protonen 1- und 2-H (s. S. 164) fehlt, während sie im Fall von **24a** 2 Hz beträgt; die nur geringe Größe von $J_{1,2}$ in **24a** ist auf die Nachbarschaft von 1-H zu einem elektronenziehenden Substituenten zurückzuführen. Weitere Bestätigung der erfolgten Charakterisierung findet sich darin, daß in **24b** aufgrund des abschirmenden Effekts der Estergruppe das Proton 2-H eine paramagnetische Verschiebung um ca. 0.7 ppm gegenüber dem gleichen Proton in **24a** bzw. um ca. 0.5 ppm gegenüber 5-H in Homofuran **10** erfährt.

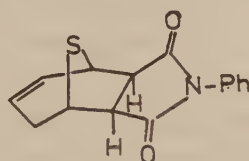
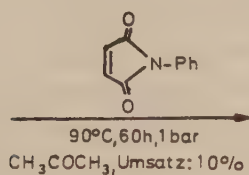
Die Produktverteilung zwischen **24a** und **24b** ist nicht reproduzierbar; in weiteren Ansätzen hat das Nebenprodukt einen Anteil von bis zu 35 % des Gesamtumsatzes. Um einen eindeutigen Beweis dafür zu erhalten, daß im Hauptprodukt Drei- und Vierring syn zueinander stehen, sind weitere Untersuchungen nötig; so sollten **24a** und **24b** in ihrem thermischen Verhalten deutlich voneinander verschieden sein.

2.3. Reaktionen von Homothiophen 11

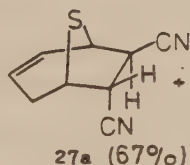
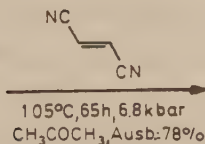
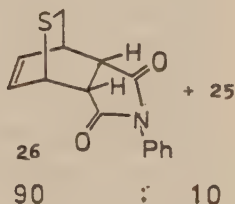
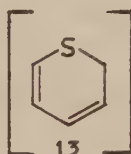
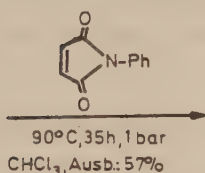
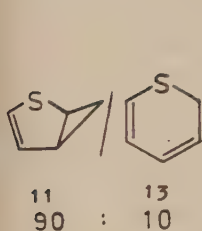
Als Reaktionspartner des Homothiophens **11** wurden N-Phenylmaleinimid (NPMI), Fumaronitril (FN) und Tetracyanoethylen (TCNE) untersucht. FN und NPMI reagieren mit **11** formal im Sinne einer Homo-Diels-Alder-Reaktion, während Tetracyanoethylen konkurrierend dazu eine (2+2)-Cycloaddition eingeht. Ist Homothiophen **11** aufgrund seiner hohen Lichtempfindlichkeit mit 2H-Thiopyran **13** verunreinigt, so beobachtet man zusätzlich die entsprechenden Diels-Alder-Addukte von **13**. Diese können zu den Hauptprodukten werden, wenn wie im Fall der Umsetzung von

11 mit NMPI die Reaktionen in Chloroform durchgeführt werden. Hierbei dürfte sich in Analogie zu den in Kap. 8 beschriebenen Thermolyseversuchen von 11 zunächst das Homothiophen 11 durch die in Chloroform häufig vorhandenen Säurespuren katalytisch in das Thiopyran 13 umlagern, das dann eine Diels-Alder-Reaktion mit NMPI eingeht.

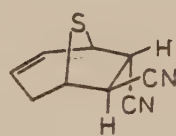
Schema 12



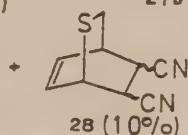
25



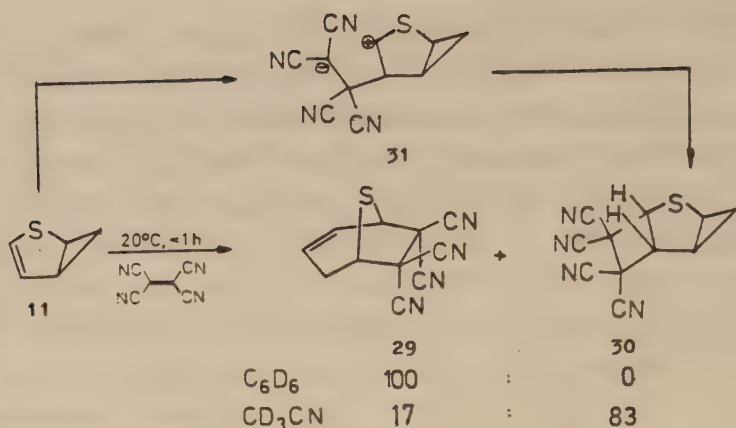
27a (67%)



27b (23%)



28 (10%)



Bei der Umsetzung von Homothiophen 11 mit N-Phenylmaleinimid in Aceton als Lösungsmittel konnten wir bei 90°C nach 60 Stunden bei dem geringen Umsatz von 10 % nur das exo-Addukt 25 isolieren; diese Reaktion läuft offenbar bei vergleichbaren Dienophilkonzentrationen sehr viel langsamer ab als die entsprechende mit Homofuran 10. Die ¹H-NMR-spektroskopische Zuordnung (s. Exp. Teil S. 177) erfolgte in Analogie zu der von 14a,b anhand der Diederwinkel, den die Brückenkopfprotonen 1- und 7-H bzw. 5- und 6-H einschließen. In der Tat beobachtet man zwischen den jeweiligen Protonen keine Kopplung (s. Schema 7, S. 10). Führt man die Reaktion von Homothiophen 11 mit NMPI in Chloroform durch, so wurde ein vollständiger Umsatz von 11 schon bei 90°C nach 35 Stunden beobachtet. Als Hauptprodukt ließ sich das aus der Literatur ²⁴⁾ bekannte endo-Diels-Alder-Addukt 26 von NMPI an 13 isolieren. Wegen der gegenüber dem Homofuran 10 geringeren Reaktivität des Homothiophens 11 haben wir die Umsetzung von 11, das zu 10 % mit 13 verunreinigt

war, mit Fumaronitril bei 105°C und hohem Druck (6.8 kbar) durchgeführt. Nach 65 Std. Reaktionszeit isolierten wir in 78 %iger Ausbeute ein Gemisch der Addukte 27a, 27b und 28, die im ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelten Verhältnis 67 : 23 : 10 vorlagen. Das Thiopyranaddukt 28 konnte säulenchromatographisch abgetrennt und mit Hilfe seines ^1H -NMR-Spektrums, das erwartungsgemäß gewisse Ähnlichkeit mit dem des NMPI-Thiopyranadduktes 26 hatte, identifiziert werden (Über die stereochemische Anordnung der Cyanogruppen kann anhand des ^1H -NMR-Spektrums keine genaue Aussage gemacht werden.). Das Gemisch der Homothiophenaddukte 27a und 27b ließ sich mit Hilfe der HPLC trennen. Die stereochemische Zuordnung der Nitrilgruppen erfolgte wie in den entsprechenden Homofuranaddukten 15a und 15b über die charakteristischen Kopplungen der vicinalen Wasserstoffe 1- und 7-H bzw. 5- und 6-H (27a: $J_{1,7} \sim 0$ Hz; $J_{5,6} = 6.3$ Hz; 27b: $J_{1,7} = 5$ Hz; $J_{5,6} \sim 0$ Hz; s. Abb. 56, 57) Mit TCNE reagierte auch Homothiophen 11 schon rasch ab. Ähnlich wie bei der Reaktion von Homofuran 10 mit TCNE fand auch in diesem Fall die konkurrierende Bildung des (4+2)- und (2+2)-Cycloadduktes 29 und 30 statt. Das Verhältnis beider Produkte zeigte wiederum eine ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit (s. Schema 12). Das bei der Reaktion von 11 mit TCNE in Acetonitril entstehende Gemisch der Produkte 29 und 30 ließ sich problemlos chromatographisch trennen. Die Zuordnung der Produkte erfolgte hauptsächlich durch die im Exp. Teil angegebenen ^1H -NMR-Spektren. Die von Ugi und Herges ^{16,21a)} unabhängig von uns durchgeführten Untersuchungen zur Reaktion von 11 mit TCNE kommen zu ähnlichen Ergebnissen.

2.4 Diskussion der Ergebnisse

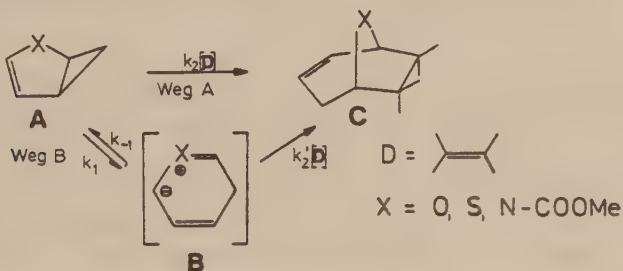
Die bisher vorgestellten Resultate zeigen, daß die drei heterocyclischen Systeme Homopyrrol, Homofuran und Homothiophen zu Cycloadditionsreaktionen befähigt sind. Mit den weniger reaktiven Olefinen N-Phenylmaleinimid, Maleinsäureanhydrid, Fumaro- und Maleonitril ergaben die untersuchten Systeme nur die Addukte, die sich formal aus einer (4+2)-Homo-Diels-Alder-Addition ableiten und als (4+2)-Addukte bezeichnet worden sind. Das wesentlich reaktivere Tetracyanoethylen liefert zumindest mit Homofuran und Homothiophen konkurrierend zu den (4+2)-Addukten auch die (2+2)-Addukte. Die ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit des jeweiligen Produktenverhältnisses weist daraufhin, daß die (2+2)-Cycloaddition über eine dipolare Zwischenstufe verläuft. Demnach muß die Bildung der (4+2)-Addukte einen wesentlich weniger polaren Charakter besitzen. Die beobachtete Stereospezifität der (4+2)-Addition (bezüglich der olefinischen Komponente) schließt langlebige Intermediärprodukte aus, z.B. Diradikale, von denen man zumindest einen partiellen Verlust der Stereospezifität erwartet hätte. Wie in der Einleitung (S. 6) schon angedeutet, gibt es zwei Möglichkeiten, die Bildung der (4+2)-Addukte zu erklären. Die erste beinhaltet die direkte Addition des Olefins an 1a,b, 10 oder 11 im Sinne einer Homo-Diels-Alder-Reaktion (Weg A). Die zweite Möglichkeit besteht in der reversiblen elektrocyclischen Ringöffnung zu einer formal dipolaren Zwischenstufe, die dann mit den Olefinen eine 1,3-dipolare Cycloaddition eingeht (Weg B; vgl. Schema 4, S. 6). Eine Unterscheidung zwischen den beiden Wegen sollte kine-

tisch möglich sein. Der Versuch einer derartigen kinetischen Analyse wird im nächsten Kapitel beschrieben.

3. Kinetische Analyse der Reaktion von Homofuran 10 mit Fumaronitril und N-Phenylmaleinimid, Teil I

Eine abfangbare, reaktive Zwischenstufe, wie sie am Ende des vorigen Kapitels als Weg B der Reaktion von Homopyrrol 1a,b, Homofuran 10 und Homothiophen 11 mit Olefinen wie NMPI oder FN diskutiert wurde, läßt sich kinetisch dadurch nachweisen, daß man die Reaktionsgeschwindigkeit $k_{\text{obs.}}$ in Abhängigkeit von der Abfängerkonzentration $[D]$ ermittelt. Wesentlich für eine solche kinetische Analyse ist, daß die Abfängerkonzentration $[D]$ in jedem Fall größer als die des Substrats A ist, so daß die kinetische Bedingung für eine Reaktion pseudo-erster Ordnung erfüllt ist.

Schema 13



Pseudo-erster Ordnung: $[D] > [A]$

Weg A: $k_{\text{obs.}} = k_2 \cdot [D]$

Weg B: $k_{\text{obs.}} = \frac{k_1 \cdot k_2' \cdot [D]}{k_{-1} + k_2' \cdot [D]}$

$k_{\text{obs.}} = (k_1 \cdot k_2' / k_{-1}) \cdot [D]$ wenn $k_{-1} > k_2' \cdot [D]$

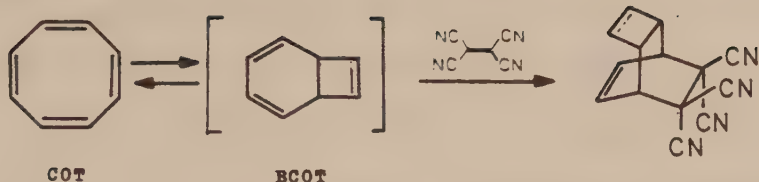
$k_{\text{obs.}} \sim k_1$ wenn $k_{-1} < k_2' \cdot [D]$

Aus dem in Schema 13 für Weg B aufgeführten kinetischen Ausdruck *) lassen sich zwei Grenzfälle ableiten. Für den Fall, daß ausgehend von der reaktiven Zwischenstufe B die Geschwindigkeit der monomolekularen Rückreaktion k_{-1} größer ist als die der bimolekularen Abfangreaktion ($k_2' \cdot [D]$), ist die beobachtete Geschwindigkeit ($k_{\text{obs.}}$) proportional der Konzentration an D. Dann steigt die Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{obs.}}$ wie bei der direkten Reaktion auf Weg A linear mit zunehmender Abfängerkonzentration $[D]$ an, so daß hier keine Differenzierung zwischen beiden Wegen möglich ist. Im umgekehrten Fall, wenn die Abfängerreaktion ($k_2' \cdot [D]$) schneller als die Rückreaktion (k_{-1}) abläuft, wird die Bildung der Zwischenstufe B geschwindigkeitsbestimmend. Dann ist die beobachtete Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{obs.}}$ von der Konzentration an D unabhängig. Mit zunehmender Abfängerkonzentration $[D]$ sollte man hier ein Plateau für $k_{\text{obs.}}$ erreichen, das durch die Bildungsgeschwindigkeit von B (k_1) gegeben ist.

Mit Hilfe einer derartigen kinetischen Analyse haben Huisgen und Mietzsch ²⁶⁾ erfolgreich das intermediäre Auftreten von Bicyclo(4.2.0)octa-2,4,7-trien (BCOT) bei der Diels-Alder-Reaktion von 1,3,5,7-Cyclooctatetraen (COT) mit Tetracyanoethylen (TCNE) nachweisen können. Aus dem Plateau ließ sich die Geschwindigkeitskonstante der vorgelagerten COT-BCOT-Valenzisomerisierung berechnen.

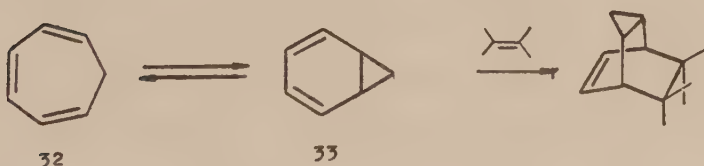
*) Eine Ableitung des Ausdrucks mit Hilfe der Näherung des quasistationären Zustandes findet sich bei Huisgen ²⁶⁾.

Schema 14



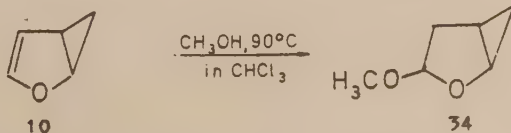
Bei der entsprechenden Analyse der Diels-Alder-Reaktion von 1,3,5-Cycloheptatrien 32 versagte allerdings diese Methode ²⁷⁾. Der Grund hierfür dürfte in der wesentlich geringeren Aktivierungsbarriere ²⁸⁾ der Cycloheptatrien-Norcaradien-Valenzisomerisierung $32 \rightleftharpoons 33$ zu finden sein.

Schema 15



Wir haben die Reaktion von Homofuran 10 mit Fumaronitril (FN) und N-Phenylmaleinimid (NPMI) als Abfänger studiert *). Während wir die Reaktion mit FN in Aceton als Lösungsmittel sowohl in abgeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen im Heißluftthermostaten

*) Chloroform als Lösungsmittel, wie es Ugi und Herges ^{16,21)} für ihre Analyse der Reaktion von 10 mit MSA verwendet haben, ist aufgrund seiner Säurespuren ungeeignet; so reagierte Homofuran 10 darin innerhalb weniger Stunden bei 90°C mit Methanol zu 34.



bei $(70.0 \pm 0.1)^{\circ}\text{C}$ als auch in Teflonschrumpfschlauchgefäßen im Autoklaven (250 bar) bei $(70.0 \pm 0.5)^{\circ}\text{C}$ durchgeführt haben, wurde die Umsetzung mit NPMI in Aceton nur in Druckgefäßen bei 5 bar (Preßluft) und $(70.0 \pm 0.5)^{\circ}\text{C}$ verfolgt. Im Fall der Kinetik in Schmelzpunktröhrchen wurde eine Lösung von Homofuran **10** mit verschiedenen FN-Konzentrationen und Tetrahydropyran (THP) als inneren Standard in den in Tab. 33 (s. S. 185) angegebenen Zeiten thermolysiert und die Abnahme von **10** gaschromatographisch gegen THP gemessen. Bei den im Autoklaven durchgeführten Untersuchungen wurde eine Lösung von Homofuran **10** mit unterschiedlichen FN- und NPMI-Konzentrationen jeweils nur einmal zu der in Tab. 2B und 3 jeweils angegebenen Zeit thermolysiert. Als Analysenmethode wählten wir hier die ^1H -NMR-Spektroskopie, wobei wir die Abnahme von **10** anhand des Verhältnisses **10** : **14a** : **14b** bzw. **10** : **15a** : **15b** messen konnten. Die in den Tab. 2 und 3 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} für die verschiedenen Abfängerkonzentrationen $[\text{FN}]$ und $[\text{NPMI}]$ konnten aus der Abnahme der Homofurankonzentration $[\text{10}]$ nach der kinetischen Beziehung $k_{\text{obs}} = 1/t \cdot \ln([\text{10}]_0/[\text{10}]_t)$ berechnet werden, solange die Bedingungen für eine Reaktion pseudo-erster-Ordnung erfüllt sind. Wie der Vergleich der Werte in Tab. 2A und B zeigt, kommt man bei verschiedenen Analysenmethoden sowohl gaschromatographisch als auch ^1H -NMR-spektroskopisch zu sehr ähnlichen Ergebnissen bei vergleichbaren Versuchsbedingungen.

Tab. 2: Geschwindigkeit der Reaktion von Homofuran **10** und FN in Abhängigkeit von der Abfängerkonzentration [FN] (A: 70.0°C, Aceton, $[10]_0 = 0.056 \text{ mol/l}$, GC-Analyse; B: 70.0°C, Aceton-d₆, 2405 min ^{*)}, p = 250 bar, $[10]_0 = 0.098 \text{ M}$, ¹H-NMR-Analyse)

A: [FN] /mol·l ⁻¹	k _{obs.} ·10 ⁶ /s ⁻¹	B: [FN] /mol·l ⁻¹	k _{obs.} ·10 ⁶ /s ⁻¹ ^{**)}
0.601	0.571±0.061	1.019	0.711±0.181
1.193	1.053±0.051	1.497	1.206±0.232
1.742	1.578±0.044	1.998	2.049±0.062
2.375	2.462±0.058	2.575	2.429±0.173

Tab. 3: Geschwindigkeit der Reaktion von Homofuran **10** mit NPMI in Abhängigkeit von der Abfängerkonzentration NPMI (70.0°C, Aceton-d₆, t = 79200 s ^{*)}, p = 5 bar, $[10]_0 = 0.100 \text{ M}$)

[NPMI] /mol·l ⁻¹	k _{obs.} ·10 ⁶ /s ⁻¹ ^{**)}
0.503	0.610±0.012
1.006	1.660±0.011
1.256	1.904±0.035
2.012	3.615±0.044
ca. 2.50	4.107±0.230

^{*)} t schließt die durch die Aufheizphase des Autoklaven bedingte Totzeit mit ein (s. S. 49).

^{**)} k_{obs.} bezieht sich auf die korrigierte Reaktionszeit.

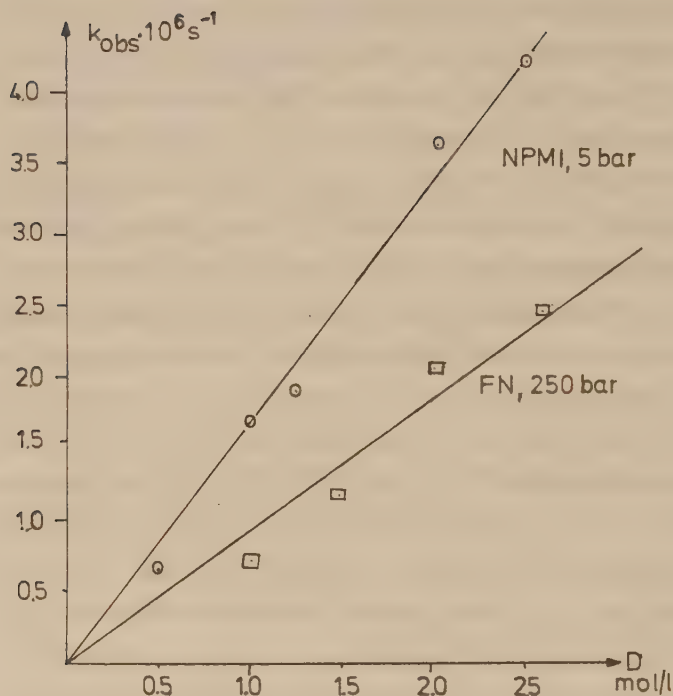


Abb. 9: Geschwindigkeit der Reaktion von 10 mit FN und NPMI
in Abhängigkeit von der Abfängerkonzentration (FN:
70.0°C, Aceton, $t = 2405 \text{ min}$, $p = 250 \text{ bar}$; NPMI:
70.0°C, Aceton, $t = 79200 \text{ s}$, $p = 5 \text{ bar}$)

Wie Abb. 9 zeigt, ist die beobachtete Geschwindigkeitskonstante k_{obs} für die Reaktion von 10 mit FN bzw. NPMI linear proportional der Abfängerkonzentration $[\text{FN}]$ bzw. $[\text{NPMI}]$. Damit lässt sich keine Entscheidung über den Reaktionsverlauf treffen. Beide Wege A und B sind unter den oben diskutierten Voraussetzungen

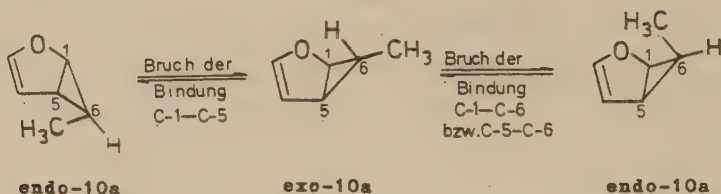
möglich.

Um festzustellen, ob die Zwischenstufe B überhaupt an der Reaktion von Homofuran beteiligt sein kann, haben wir daher versucht, zunächst auf unabhängigem Weg eine Information über die Geschwindigkeit (k_1) der potentiellen elektrocyclischen Ringöffnung im Homofuransystem zu gewinnen.

4. Elektrocyclische Ringöffnung im Homofuransystem

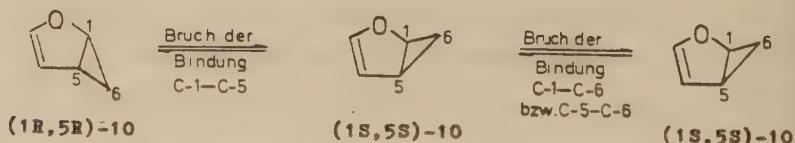
Bei der Thermolyse von *exo*- und *endo*-6-Methylhomofuran **exo-10a** und **endo-10a** haben Wolfhugel, Maujean und Chuche ²⁹⁾ eine wechselseitige Epimerisierung an C-6 beobachtet, für deren Erklärung zwei Möglichkeiten existieren: zum einen Bruch der zentralen Cyclopropanbindung C-1-C-5, zum anderen Bruch einer der peripheren Cyclopropanbindungen C-1-C-6 bzw. C-5-C-6. Beide Möglichkeiten führen hier zu strukturell identischen Resultaten.

Schema 16



Mit Hilfe von optisch aktivem Homofuran **10** sollte man zwischen den beiden Epimerisierungsmöglichkeiten unterscheiden können.

Schema 17



Wenn die Epimerisierung durch Bruch der zentralen Cyclopropanbindung C-1-C-5 erfolgt, dann ist im optisch aktiven Homofuran mit einer Racemisierung des Systems zu rechnen. Im Fall des Bruchs einer der peripheren Bindungen C-1-C-6 bzw. C-5-C-6 wird

erwartet, daß die Epimerisierung an C-6 im optisch aktiven Homofuran 10 ohne Verlust der optischen Aktivität abläuft. Racemisches Homofuran 10 ließ sich durch Mitteldruck-Chromatographie sowie durch HPLC an mikrokristalliner Triacetylcellulose partiell in seine Enantiomeren trennen. Die Detektion der eluierten Substanz erfolgte sowohl UV-spektroskopisch als auch polarimetrisch über entsprechende miteinander verbundene Durchflußküvetten.

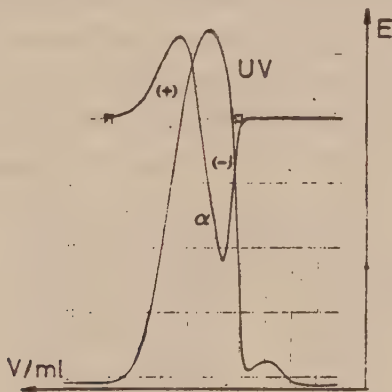


Abb. 10: Diagramm für die Chromatographie von rac. 10 an Cellulosetriacetat

Während das UV-Chromatogramm lediglich eine Peakverbreiterung erkennen läßt, zeigt das mit dem Polarimeter-Detektor aufgenommene Chromatogramm deutlich das (-) und (+)-Enantiomere an. Offenbar ist aber nur eine Antrennung von (+)- und (-)-10 möglich; deswegen wurde das Eluat in drei Fraktionen aufgefangen. Aus den Hauptfraktionen ließen sich dann (-)-10 und (+)-10 durch Extraktion mit Pentan, Abdestillieren des Lösungsmittels und GC-Trennung jeweils in etwa 5 %iger Ausbeute (bez. auf

10) isolieren. Die Mittelfraktion wurde entsprechend aufgearbeitet und das reisolierte, nahezu rac. 10 einer erneuten Chromatographie unterworfen. Der Enantiomerenüberschuß (e.e.) von (+)- bzw. (-)-10 wurde jeweils $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch mit Hilfe des chiralen Verschiebungsreagenzes $\text{Eu}(\text{hpf})_3$ bzw. nach einer von Mannschreck ^{30c,d)} beschriebenen Methode durch Chromatographie einer kleinen Menge von abgetrenntem (+)-10 bzw. (-)-10 an Cellulosetriacetat bei Auswertung der UV-Extinktions- bzw. Drehwertmessung bestimmt (s. Abb. 11). Der so ermittelte Enantiomerenüberschuß von (+)-10 betrug bei der Mitteldruckchromatographie-Trennung 34 % und bei der HPLC-Trennung 21 % *).

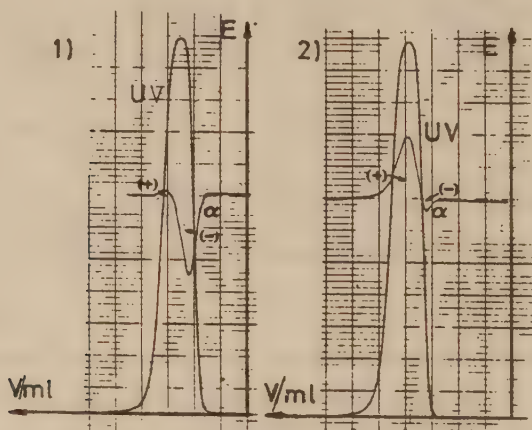


Abb. 11: Chromatographiediagramme zur Ermittlung des Enantiomerenüberschusses von 1) (-)-10 2) (+)-10 bei der HPLC-Trennung

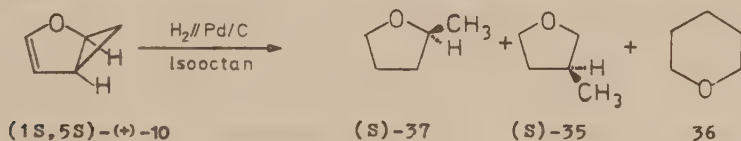
Die spezifische Rotation von (+)-10 (e.e. = 21%) wurde zu

$$[\alpha]_{365}^{20} = +123.78^\circ \text{ und } [\alpha]_{\text{D}}^{20} = +25.08^\circ \text{ (c = 0.0031 g/ml) ermittelt.}$$

*) Der geringe Enantiomerenüberschuß bei der HPLC-Trennung dürfte auf die Überlastung der Säule zurückzuführen sein.

Daraus lässt sich die spezifische Rotation von optisch reinem (+)-10 zu $[\alpha]_{365}^{20} = +589.4^{\circ}$ und $[\alpha]_D^{20} = +119.4^{\circ}$ abschätzen. Eine Konfigurationszuordnung des angereicherten Enantiomeren (+)-10 (e.e. = 34 %, $^1\text{H-NMR}$) war durch seine Hydrierung mit 10 % Palladium auf Aktivkohle als Katalysator in Isooctan möglich. Die katalytische Hydrierung von (+)-10 lieferte außer 54 % optisch aktivem 3-Methyltetrahydrofuran (3- CH_3 -THF 35) und 34 % Tetrahydropyran 36 auch 12 % optisch aktives 2-Methyltetrahydrofuran (2- CH_3 -THF 37), dessen absolute Konfiguration ³¹⁾ bekannt ist (Schema 18). Die Analysen erfolgten gaschromatographisch an chiralen GC-Säulen ³²⁾ und wurden von V. Schurig und D. Wistuba durchgeführt *). Aus diesen Analysen ergab sich für das (+)-10 die (1S,5S)-Konfiguration. Damit wird aber auch die bisher noch unbekannte absolute Konfiguration des 3-Methyltetrahydrofurans 35 ³³⁾ festgelegt.

Schema 18



$$[\alpha]_D^{20} = +119.4^{\circ}$$

e.e./% = 34 ($^1\text{H-NMR}$)

32 (GC)

32 (GC)

Produktverteilung

11.5

54.2

34.3

Aus der zeitabhängigen Abnahme der spezifischen Rotation von optisch aktivem Homofuran bei 70.0°C ermittelten wir nach dem

*) Herrn Prof. Dr. V. Schurig und Frau D. Wistuba, Universität Tübingen, sei vielmals für die GC-Analyse gedankt.

kinetischen Ansatz für Reaktionen 1. Ordnung die in Tab. 4 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten der Racemisierung k_{rac} in Abhängigkeit sowohl von der Lösungsmittelpolarität als auch vom Druck. k_{rac} entspricht der Bildungsgeschwindigkeit k_1 der Zwischenstufe B (s. Schema 13, S. 27; vgl. Anhang).

Tab. 4: Lösungsmittel- und Druckabhängigkeit der Racemisierung



Lösungsmittel	p/bar	T/°C	$k_{\text{rac}} \cdot 10^5/\text{s}^{-1}$
Benzol	1	70.0	3.49 ± 0.12
Pentan	1	70.0	3.30 ± 0.15
Acetonitril	1	70.0	2.97 ± 0.03
Aceton	7000	70.0 ± 0.5	2.88 ± 0.09

Die Temperaturabhängigkeit der in Tab. 5 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten k_{rac} für die Racemisierung von optisch aktivem Homofuran in Dioxan läßt sich befriedigend mit der Arrhenius-Gleichung beschreiben.

$$k_{\text{rac}} = k_1 = 3.73 \cdot 10^{13} \exp((-28.35 \pm 0.08) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}$$

(Der Standardfehler der Aktivierungsenergie bei einer Vertrauensgrenze von 95 % beträgt 0.17 kcal/mol.)

Für die Aktivierungsparameter *) ergeben sich mit Hilfe der Eyring-Gleichung folgende Werte für $T_M = 75^\circ\text{C}$

$$\Delta H^* = (27.66 \pm 0.18) \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^* = (1.27 \pm 0.24) \text{ cal}/(\text{K} \cdot \text{mol})$$

$$\Delta G^* = 27.22 \text{ kcal/mol}$$

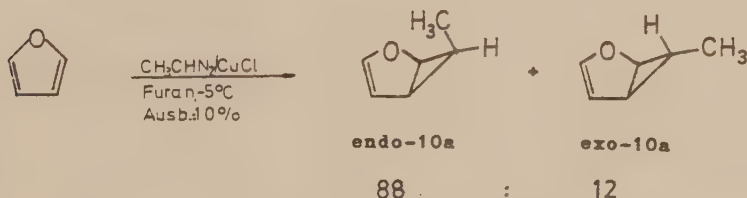
*) Es ist jeweils der aus der Ausgleichsgeraden ermittelte Standardfehler angegeben.

Tab. 5: Geschwindigkeitskonstanten k_{rac} für die Racemisierung von opt.akt. (-)-10, gemessen in Dioxan

T/°C	$k_{\text{rac}} \cdot 10^5 / \text{s}^{-1}$
60.12	0.954 ± 0.004
69.85	3.258 ± 0.016
79.80	10.390 ± 0.041
89.79	31.712 ± 0.106

Für einen direkten Vergleich mit der aus der Racemisierung von opt. akt.-10 gewonnenen Epimerisierungsgeschwindigkeit haben wir die Messung der von Wolfhugel, Maujean und Chuche ²⁹⁾ beschriebenen wechselseitigen *exo-endo*-Isomerisierung der 6-Methylhomofurane *exo*-10a und *endo*-10a bei 70°C unter den in Tab. 6 (S. 41) aufgeführten Bedingungen wiederholt. Hierzu wurden die beiden Systeme *exo*-10a und *endo*-10a durch Kupfer(I)chlorid katalysierte Umsetzung von Furan mit Diazoethan ³⁴⁾ synthetisiert, gaschromatographisch getrennt und ¹H-NMR-spektroskopisch zugeordnet (s. S.200).

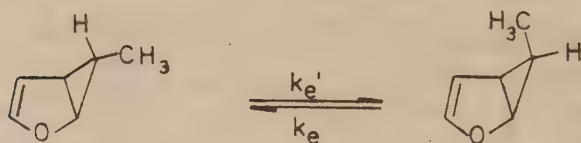
Schema 19



Auß der Zeitabhängigkeit der jeweils gaschromatographisch ermittelten Gleichgewichtseinstellung ausgehend von *exo*- und

endo-6-Methylhomofuran, **exo-10a** und **endo-10a**, ermittelten wir nach dem kinetischen Ansatz für reversible Reaktionen 1. Ordnung die Geschwindigkeitskonstanten k_e und $k_{e'}$ (Schema 20) und die sich daraus anhand der Eyring-Gleichung ergebenden Gibbs-Aktivierungsenergien ΔG_e und $\Delta G_{e'}$ (s. Tab. 6).

Schema 20



Tab. 6: Aktivierungsparameter für die exo-endo-Isomerisierung der 6-Methylhomofurane **exo-10a** und **endo-10a**, ($70.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$); a) ausgehend von **exo-10a**, b) ausgehend von **endo-10a**; c) abgeschätzt aus den Literaturwerten 29):
exo-10a $\rightleftharpoons$ **endo-10a**: $\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol) = 28.9; $\Delta S^\ddagger$ (cal/(K·mol)) = 2.3;
endo-10a $\rightleftharpoons$ **exo-10a**: $\Delta H^\ddagger$ = 28.4; $\Delta S^\ddagger$ = 2.8 *)

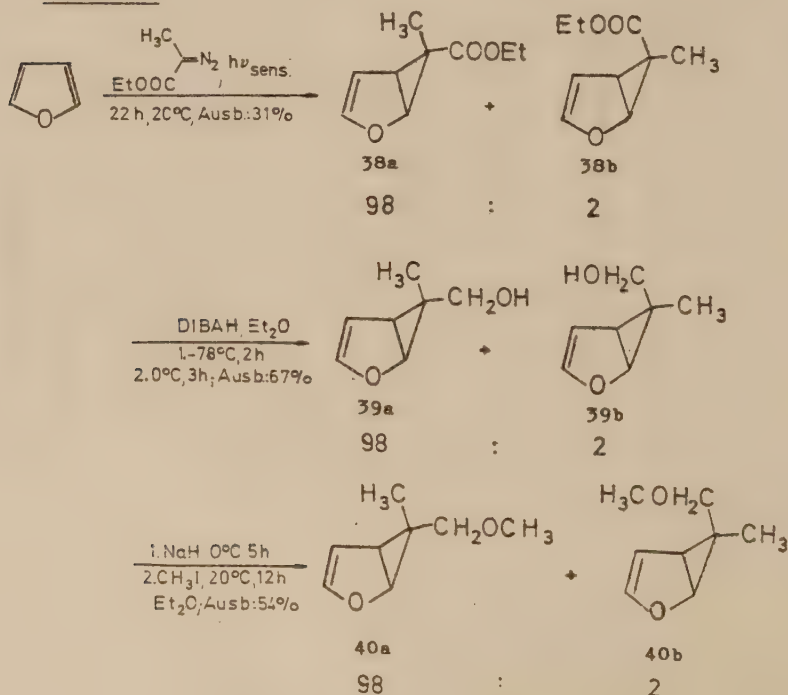
$k_e \cdot 10^5 / \text{s}^{-1}$	$k_e \cdot 10^5 / \text{s}^{-1}$	$\Delta G_e' / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G_e / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	Lsm.	p/bar	K**)
a) 2.135 ± 0.034	4.533 ± 0.073	27.48 ± 0.01	26.97 ± 0.01	Aceton	1	2.12
a) 1.209 ± 0.009	1.712 ± 0.012	27.87 ± 0.01	27.64 ± 0.01	Aceton	7000	1.42
b) 1.249 ± 0.028	1.770 ± 0.039	27.85 ± 0.02	27.61 ± 0.02	Aceton	7000	1.42
c) 0.852	2.279	28.11	27.44		1	2.03

*) Bei diesen Werten sind weder die Temperatur, für die die Aktivierungsparameter berechnet worden sind, noch die Fehler angegeben. Es ist daher nicht möglich, aus den Angaben die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten bei 70°C genau zu berechnen.

**) $K = \frac{[\text{exo-10a}]}{[\text{endo-10a}]}$

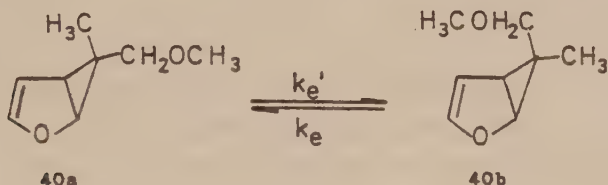
Ähnliche Werte für die Epimerisierungsgeschwindigkeit erhielten wir bei der in Benzol gemessenen *exo*-*endo*-Isomerisierung der 6-Methyl-6-methoxymethylhomofurane 40a und 40b bei 70°C und Normaldruck. Hierzu wurde das durch sensibilisierte Bestrahlung von Furan mit 2-Diazopropionsäureethylester ³⁵⁾ leicht zugängliche Gemisch der beiden Ester 38a und 38b im Verhältnis 98:2 mit DIBAL-H bei -78°C zu den Alkoholen 39a und 39b reduziert, die dann mit Hilfe von Natriumhydrid und Methyljodid zu 40a und 40b verethert wurden. Durch Thermolyse bei 70°C ließ sich das (98:2)-Gemisch von 40a und 40b in ein (70:30)-Gemisch überführen, aus dem beide Epimeren gaschromatographisch abgetrennt und durch ihre Spektren (Exp. Teil. S. 212 ff.) identifiziert werden konnten.

Schema 21



Wiederum erhielten wir aus der Zeitabhängigkeit der jeweils gaschromatographisch ermittelten Gleichgewichtseinstellung ausgehend von beiden Epimeren 40a und 40b die Geschwindigkeitskonstanten k_e und k_e' (Schema 22) mit den dazugehörigen Gibbs-Aktivierungsenergien.

Schema 22



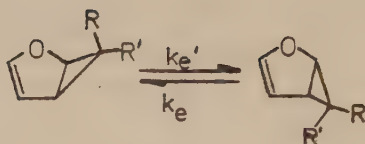
Tab. 7: Aktivierungsparameter für die exo-endo Isomerisierung der 6-Methyl-6-methoxymethylhomofurane 40a und 40b, 70.0°C, 1 bar; a) ausgehend von 40a, b) ausgehend von 40b

$k_e' \cdot 10^5 /$ s^{-1}	$k_e \cdot 10^5 /$ s^{-1}	$\Delta G_e' /$ $kcal \cdot mol^{-1}$	$\Delta G_e /$ $kcal \cdot mol^{-1}$	Lsm.	$K^{*)}$
a) 6.211 ± 0.096	15.720 ± 0.243	26.76 ± 0.01	26.12 ± 0.01	Benzol	2.53
b) 4.854 ± 0.037	12.130 ± 0.093	26.92 ± 0.01	26.30 ± 0.01	Benzol	2.50

*) $K = [40a]_{\infty} : [40b]_{\infty}$

In Tab. 8 sind die Epimerisierungsgeschwindigkeiten im Homofuransystem zusammengefaßt.

Schema 23



$R=R'=H$	:	(+)-10	(-)-10
$R=H, R'=CH_3$	:	exo-10a	endo-10a
$R=CH_3, R'=CH_2OCH_3$	:	40a	40b

Tab. 8: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten k_e und $k_{e'}$

a) für die Enantiomerisierung $(+)-10 \rightleftharpoons (-)-10$, b) für die Epimerisierung $exo-10a \rightleftharpoons endo-10a$, c) für die Epimerisierung $40a \rightleftharpoons 40b$

	$k_e \cdot 10^5 / s^{-1}$	$k_{e'} \cdot 10^5 / s^{-1}$	p/bar	Lsm.
a) *)	1.745 ± 0.060	1.745 ± 0.060	1	Benzol
	1.650 ± 0.075	1.650 ± 0.075	1	Pentan
	1.485 ± 0.015	1.485 ± 0.015	1	Acetonitril
	1.630 ± 0.008	1.630 ± 0.008	1	Dioxan
	1.440 ± 0.445	1.440 ± 0.045	7000	Aceton
b)	2.135 ± 0.034	4.533 ± 0.073	1	Aceton **)
	1.209 ± 0.009	1.712 ± 0.012	7000	Aceton **)
	1.249 ± 0.028	1.770 ± 0.039	7000	Aceton ***)
c)	6.211 ± 0.096	15.720 ± 0.243	1	Benzol **)
	4.854 ± 0.037	12.130 ± 0.093	1	Benzol ***)

*) $k_e = k_{e'} = 1/2 k_{rac.}$ (vgl. S.250)

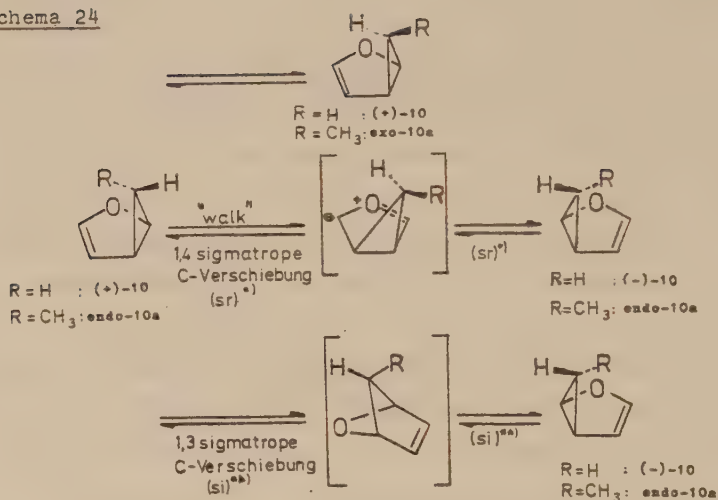
**) ausgehend von exo-10a bzw. 40a

***) ausgehend von endo-10a bzw. 40b

Die aus der Racemisierung von opt. aktivem 10 gewonnenen Aktivierungsparameter für die Epimerisierung sind von vergleichbarer Größenordnung wie die aus der exo-endo-Isomerisierung der 6-Methylhomofurane **exo-10a** und **endo-10a** erhaltenen. Die geringfügigen Unterschiede sind sicherlich auf den Substituenteneffekt der Methylgruppen an C-6 zurückzuführen. Nach Hoffmann und Günther ³⁶⁾ sollte die Methylgruppe als schwacher Elektronendonator die Öffnung der gegenüberliegenden Cyclopropanbindung leicht beschleunigen, was auch in diesem Fall zu beobachten ist. Einen ähnlichen Effekt der Methylgruppe beobachtet man z.B. bei der Isomerisierung von Bicyclo(6.1.0)nona-2.4.6-trien und seinem exo-9-Methylderivat ^{80).}*) Damit dürften die Epimerisierungsreaktionen gleichsinnig ablaufen und durch Bruch der zentralen Cyclopropanbindung C-1-C-5 eingeleitet werden. Die in Schema 24 (S. 46) zusammengestellten verschiedenen Möglichkeiten, entweder die exo-endo-Isomerisierung der 6-Methylderivate **exo-10a** und **endo-10a** oder die Racemisierung von optisch aktivem Homofuran durch Bruch einer der peripheren Cyclopropanbindungen zu erklären, sind damit höchst unwahrscheinlich.

*) Die Beschleunigung der Epimerisierung durch den Einbau einer Methoxymethylgruppe ist bisher ohne Präzedenz. Inwieweit hier sterische Gründe bzw. eine Erhöhung der Grundzustandsenergie eine Rolle spielen, bleibt offen.

Schema 24



*) sr - suprafacial mit Retention an C-6; die der Norcaradien-Umlagerung ³⁹⁾ entsprechende "walk"- Umlagerung jeweils mit Inversion am wandernden Kohlenstoff C-6 führt zum identischen stereochemischen Resultat.

**) si - suprafacial mit Inversion an C-6

Die Aktivierungsbarriere im Homofuransystem für den Bruch der C-1-C-5-Bindung ist erstaunlich gering verglichen mit dem im carbocyclischen Analogon; im Fall des Thujens ^{41 38)} wurde eine Racemisierungsbarriere von 43.4 kcal/mol gemessen (s. Schema 44, S. 10).

Die geringe Aktivierungsbarriere für die Epimerisierung im Homofuransystem legt es nahe, daß es sich bei der Öffnung der zentralen Cyclopropanbindung um eine elektrocyclische, symmetrieeerlaubte Reaktion unter Beteiligung eines freien Elektro-

nenpaares am Sauerstoff handelt. Dieser Prozeß führt zu der formal dipolaren Zwischenstufe B (s. Schema 13, S. 27). Die geringe Abhängigkeit der Epimerisierungsgeschwindigkeit von der Polarität des Lösungsmittels sowie besonders auch vom Druck ist ein deutliches Indiz dafür, daß die Zwischenstufe B nicht nennenswert polarer als das Homofuransystem selbst ist. Für die Ausbildung eines Dipols B hätte man einen ausgeprägteren Druckeffekt - eine durch Druckerhöhung hervorgerufene Beschleunigung der Epimerisierung - erwartet. Beobachtet wird jedoch im Fall der Racemisierung von optisch aktivem Homofuran eine leichte Verringerung der Racemisierungsgeschwindigkeit (s. Tab. 4, S. 38).

Die bei hohem Druck festgestellte Verschiebung des Gleichgewichts $\text{exo-10a} \rightleftharpoons \text{endo-10a}$ zugunsten von endo-10a (s. Tab. 6, S. 41) läßt sich als Effekt des "sterical crowdings" ⁴⁰⁾ verstehen.

5. Kinetische Analyse der Reaktion von Homofuran 10 mit Fumaronitril und N-Phenylmaleinimid, Teil II

5.1. Cycloadditionsreaktionen von Homofuran 10 bei hohem Druck (bis 7 kbar)

Bei niedrigem Druck und 70°C ist die Addition von Fumaronitril (FN) und N-Phenylmaleinimid (NPMI) an Homofuran 10 auch bei hohen Abfängerkonzentrationen noch um den Faktor 13.3 bzw. 7.9 (bei $[FN] = 2.37$ bzw. $[NPMI] = 2.50$ mol/l) langsamer als die elektrocyclische Ringöffnung $(+)-10 \rightarrow B$ (vergl. Tab. 2A, B und 8). Damit verläuft bei B der elektrocyclische Ringschluß mit Sicherheit wesentlich rascher ab als die potentielle 1,3-dipolare Cycloaddition. Man erwartet daher auch für Weg B (Schema 13, S. 27) die beobachtete lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit $k_{obs.}$ von der Abfängerkonzentration. Durch Druckerhöhung wird, wie wir bei der Racemisierung von optisch aktivem 10 sowie der exo-endo-Isomerisierung $exo-10a \rightleftharpoons endo-10a$ gesehen haben, die Geschwindigkeit der elektrocyclischen Ringöffnung nur wenig beeinflußt; sie wird jeweils geringfügig verringert (s. Tab. 8, S. 44). Die Geschwindigkeit des bimolekularen Schrittes der Adduktbildung sollte dagegen mit steigendem Druck zunehmen, so daß es vielleicht möglich ist, mit dem Studium der Reaktionsgeschwindigkeit $k_{obs.}$ in Abhängigkeit von der Abfängerkonzentration $[D]$ bei hohem Druck eine Aussage über den Reaktionsverlauf zu erhalten.

Wir haben daher noch die Reaktion von 10 mit FN bei 4.83, 6.80 und 7.08 kbar sowie die von 10 mit NPMI bei 4.82 und 6.98 kbar untersucht. Die Reaktionen wurden bei $(70.0 \pm 0.5)^\circ C$ mit Aceton- d_6

als Lösungsmittel in Teflonschrumpfschlauchgefäßen im Autoklaven durchgeführt. Dazu wurde jeweils eine Lösung von 10 bei den in Tab. 9 und 10 angegebenen Zeiten thermolysiert. Als Analysenmethode wählten wir sowohl die ^1H -NMR-Spektroskopie als auch die Gaschromatographie, wobei jeweils die Druckproben ohne Aufarbeitung direkt vermessen wurden. Mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektren konnten wir jedesmal die Identität der unter Druck gebildeten Produkte mit den authentischen Isomeren überprüfen; die Abnahme von 10 wurde dabei anhand des Verhältnisses 10 : 14a,b bzw. 10 : 15a,b verfolgt. Im Fall der bei der kinetischen Analyse der Reaktion von 10 mit FN bei 7 kbar aufgenommenen 400 MHz-Spektren konnte das intensive Singulett der FN-Wasserstoffe durch die im Anhang beschriebene NMR-Pulstechnik unterdrückt werden, so daß eine mögliche Verfälschung der Integration durch den enormen Überschuß an Abfänger ausgeschlossen ist (s. Abb. 13). Die gaschromatographische Analyse der Reaktion von 10 mit FN bei 6.80 kbar (s. Tab. 9) erfolgte anhand der Abnahme von 10 im Vergleich zu der abnehmenden FN-Konzentration.

Die in den Tabellen angegebenen Reaktionszeiten schließen die 2.5 - 3 std. Aufheizphase des Autoklaven auf konstant $(70.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ ein. Dadurch bedingt ist eine Verfälschung der Angabe über die Abnahme von 10, da schon in der Aufheizphase ein gewisser Umsatz an 10 stattfindet. Um diesen zu ermitteln, wurde jeweils eine Probe von 10 mit FN (2 M) und NPMI (0.5 M) solange bei 7 kbar erhitzt, bis im Autoklaven die Temperatur von $(70.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ erreicht wurde (bei FN: $t = 193$ min; bei NPMI: $t = 186$ min). ^1H -NMR-spektroskopisch ergab sich ein Umsatz von 10.1 % bei der Reaktion mit FN bzw. von 7.7 % im Fall der Umsetzung mit NPMI. Unter

Zuhilfenahme des in Tab. 9 und 10 angegebenen jeweiligen Umsatzes der Reaktionen nach 1027 min (mit 2.0 mol/l FN) bzw. 600 min (mit 0.5 mol/l NPMI) ergibt sich anhand Gleichung (1) (s. Anhang) die korrigierte Reaktionszeit und damit die Totzeit $t_{\text{tot}} = t - t_{\text{korrr.}}$ von 110 min (FN) und 76 min (NPMI). Die in den Tab. 9 - 10 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{obs.}}$ für die verschiedenen Konzentrationen an FN und NPMI wurden aus der Abnahme der Homofurankonzentration $[10]$ nach der kinetischen Beziehung $k_{\text{obs.}} = 1/t \cdot \ln([10]_0/[10]_t)$ für Reaktionen pseudo- 1. Ordnung unter Berücksichtigung der Totzeit berechnet.

Tab. 9: Thermolyse von 10 mit verschiedenen Konzentrationen an FN in Abhängigkeit von Druck ((70.0±0.5)°C, Aceton)

p = 4.83 kbar, T = 70.1°C, t = 604 min *)		p = 6.80 kbar, T = 69.7°C, t = 1020 min		p = 7.08 kbar, T = 70.2°C t = 1027 min	
[FN] ₀ mol/l	$k_{\text{obs.}} \cdot 10^5 /$ s ⁻¹	[FN] ₀ mol/l	$k_{\text{obs.}} \cdot 10^5 /$ s ⁻¹	[FN] ₀ mol/l	$k_{\text{obs.}} \cdot 10^5 /$ **) s ⁻¹
0.251	0.132±0.015	0.132	0.243±0.055	0.129	0.099±0.022
0.515	0.315±0.038	0.239	0.346±0.053	0.257	0.264±0.012
1.004	0.686±0.108	0.529	0.677±0.054	0.506	0.597±0.033
1.578	1.329±0.055	1.011	1.431±0.030	0.992	1.062±0.020
2.060	1.674±0.040	1.492	1.832±0.153	1.486	1.666±0.050
2.645	2.155±0.065	2.018	2.249±0.101	2.001	2.141±0.092
		3.014	2.180±0.051	2.999	2.146±0.036
		4.032	2.097±0.027	3.994	2.334±0.097

*) Die Zeitangabe beinhaltet die gesamte Thermolysezeit einschließlich der Totzeit.

**) $k_{\text{obs.}}$ bezieht sich auf die korrigierte Reaktionszeit.

Tab. 10: Thermolyse von 10 mit verschiedenen Konzentrationen an NPMI in Abhängigkeit vom Druck ($(70.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$, Aceton)

p = 4.82 kbar, T = 70.1°C t = 600 min *)		p = 6.98 kbar, T = 69.8°C t = 600 min	
$[\text{NPMI}]_0$	$k_{\text{obs.}} \cdot 10^5 / \text{s}^{-1}$	$[\text{NPMI}]_0$	$k_{\text{obs.}} \cdot 10^5 / \text{s}^{-1} **)$
0.157	0.151 ± 0.002	0.125	0.244 ± 0.008
0.314	0.353 ± 0.020	0.250	0.591 ± 0.008
0.627	0.794 ± 0.051	0.500	1.215 ± 0.017
1.205	1.496 ± 0.047	1.004	1.575 ± 0.011
1.946	1.603 ± 0.048	1.491	1.678 ± 0.000
2.410	1.541 ± 0.040	1.940	1.711 ± 0.000
		2.411	1.719 ± 0.035

*) und **) s. Fußnote S. 50

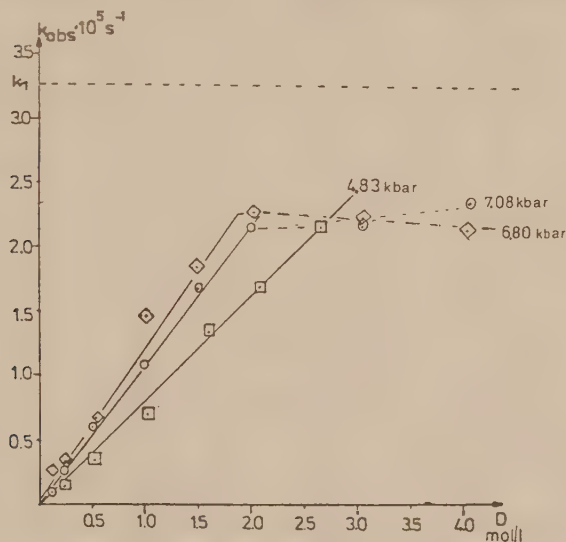


Abb. 12a: Geschwindigkeit der Reaktion von 10 mit FN in Abhängigkeit von der Abfängerkonzentration $[\text{FN}]$ (p = 4.83, 6.80, 7.08 kbar ; $(70.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$, Aceton)

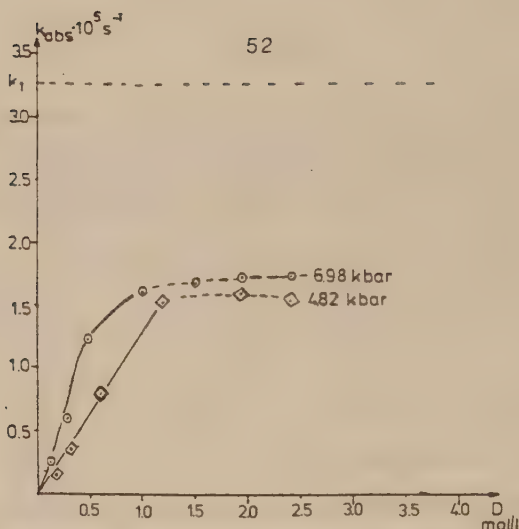


Abb. 12b: Geschwindigkeit der Reaktion von 10 mit NPMI in Abhängigkeit von $[NPMI]$ ($p = 4.82, 6.98 \text{ kbar}, 70.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$)

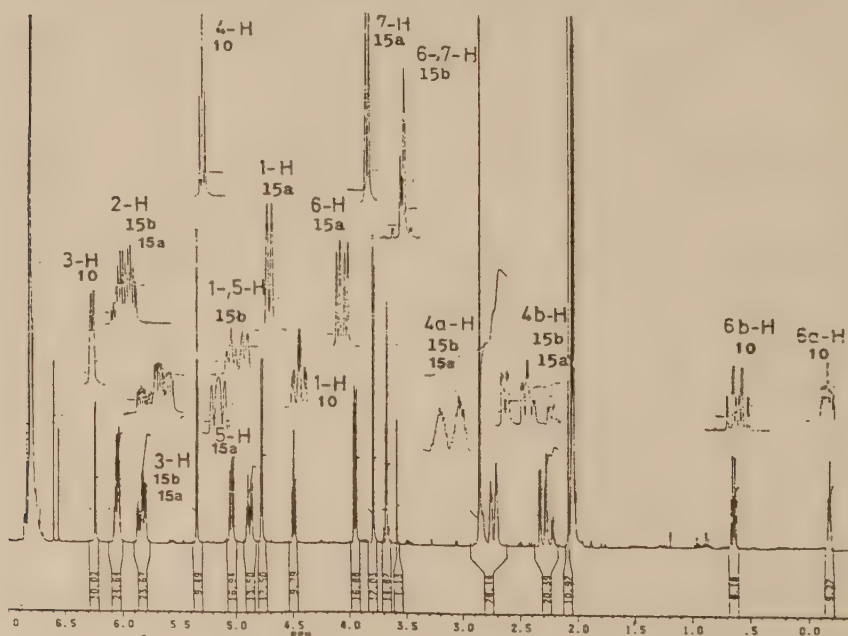


Abb. 13: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_6 -Aceton) nach einer Thermolyse von 10 mit 1.486 M FN bei 7 kbar, 70°C , 1027 min

Wie die Ergebnisse in Tab. 9 und Abb. 12a für die Reaktion von 10 mit FN zeigen, steigt auch bei 4.83 kbar die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit $k_{\text{obs.}}$ mit zunehmender Konzentration an FN an. Erst bei 6.80 bzw. 7.08 kbar und sehr hohen Konzentrationen an Fumaronitril ($[\text{FN}] > 2 \text{ M}$) beobachtet man ein Abknicken der Graphen, was wir zunächst als ein Indiz für ein Plateau und damit für die Bildung der reaktiven Zwischenstufe B im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gewertet haben. Einen ähnlichen Verlauf der Druckabhängigkeit findet man auch für die Reaktion von 10 mit NPMI (Abb. 12b). Hier scheint schon bei 4.82 kbar das Plateau annähernd erreicht zu sein. Die aus dem Plateau der Reaktionen von 10 mit FN und NPMI bei ca. 7 kbar und 70°C extrapolierte scheinbare Bildungsgeschwindigkeit der Zwischenstufe beträgt $k_1 = 2.3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und $1.7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und ist von vergleichbarer Größenordnung wie der Wert, der unter den gleichen Bedingungen aus der Racemisierung von opt. aktivem Homofuran 10 ($k_1 = k_{\text{rac.}} = 2.88 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (Tab. 4)) gewonnen wurde. Die beobachteten Unterschiede können durchaus ein Resultat der sicherlich mit Fehlern behafteten experimentellen Methode der kinetischen Messungen bei hohem Druck z.B. bei der Bestimmung der durch die Aufheizperiode des Autoklaven bedingten Totzeit sowie der ^1H -NMR-spektroskopisch durchgeführten Produktanalysen sein. Da bekanntlich auch physikalische Eigenschaften von Flüssigkeiten und Lösungen, wie Viskosität, Brechungsindex, Löslichkeit usw. durch Druck verändert werden können, haben wir die Druckabhängigkeit der Löslichkeit von FN und NPMI in Aceton mit Hilfe einer mit zwei Saphirfenstern ausgerüsteten Hochdruckszelle untersucht. Hierzu wurde die Transparenz von Lösun-

gen verschiedener Konzentrationen von FN und NPMI bei verschiedenen Drucken optisch geprüft.

Während FN in einer 2.5 M Aceton-Lösung bei Raumtemperatur ab 3.2 kbar auszufallen begann, blieb FN in einer 2 M Lösung bei gleicher Temperatur bis zu einem Druck von 6 kbar gelöst. In einer 3.5 M Lösung kristallisierte FN schon ab 1.2 kbar sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 70°C aus. Die Temperatur spielt offensichtlich in Bezug auf die Löslichkeit bei hohem Druck keine nennenswerte Rolle mehr. In allen Fällen löste sich das Fumaronitril wieder beim Entspannen der Lösung. Aufgrund der beobachteten Druckabhängigkeit der Löslichkeit von FN in Aceton beruht das bei hohen Konzentrationen beobachtete Plateau offensichtlich darauf, daß bei 7 kbar ab ca. 2 Mol/l die Lösung von FN gesättigt ist; das gleiche gilt auch für die mit N-Phenylmaleinimid durchgeführte Kinetik. Hier wirkt sich die begrenzte Löslichkeit von NPMI noch stärker aus. Während eine 0.4 M NPMI-Lösung in Aceton bis 5 kbar klar blieb, fiel das NPMI aus einer 1 M Lösung bei 5 kbar und aus einer 1.9 M Lösung schon bei 1.2 kbar - in beiden Fällen bei Raumtemperatur - aus. Auch hier beobachteten wir beim Entspannen der Lösung, daß sich das NPMI wieder auflöste.

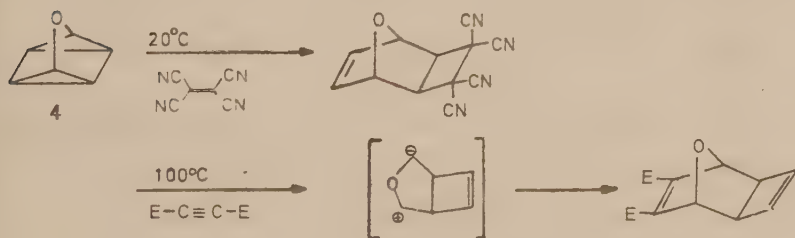
Offensichtlich beruht auch im Fall von NPMI das Plateau darauf, daß bei 4.8 kbar ab ca. 1 Mol/l und bei 7 kbar ab ca. 0.5 Mol/l die Lösung von NPMI gesättigt ist.

Mit den hier vorgestellten Analysen ist es daher auch nicht möglich, zwischen den beiden Reaktionswegen A und B (s. S. 27, Schema 13) zu differenzieren. Lediglich für die Reaktion von Homofuran 10 und TCNE kann man den Weg B über die Zwischen-

stufe B ausschließen. Die Reaktion mit TCNE findet schon bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten statt (20°C : $\tau_{1/2}(\text{TCNE}) = 5 \text{ min}$, $[\text{I}_0] = 0.37 \text{ M}$, $\text{TCNE} = 0.002 \text{ M}$ ¹⁶⁾). Unter diesen Bedingungen ist die aus den auf S. 38 angegebenen Aktivierungsparametern extrapolierte electrocyclische Ringöffnung ((+)-10 $\rightarrow$ B) äußerst langsam (20°C : $\tau_{1/2}(10) = 4.3 \cdot 10^5 \text{ min}$). Da jedoch Cycloadditionen mit TCNE häufig einen völlig anderen Verlauf nehmen als solche mit den von uns untersuchten Olefinen^{*}), kann es sich auch bei der Reaktion von Homofuran 10 und TCNE um einen Ausnahmefall handeln. Entscheidende Informationen über den Reaktionsverlauf hofften wir als nächstes bei der Reaktion von FN an optisch aktives Homofuran zu erhalten.

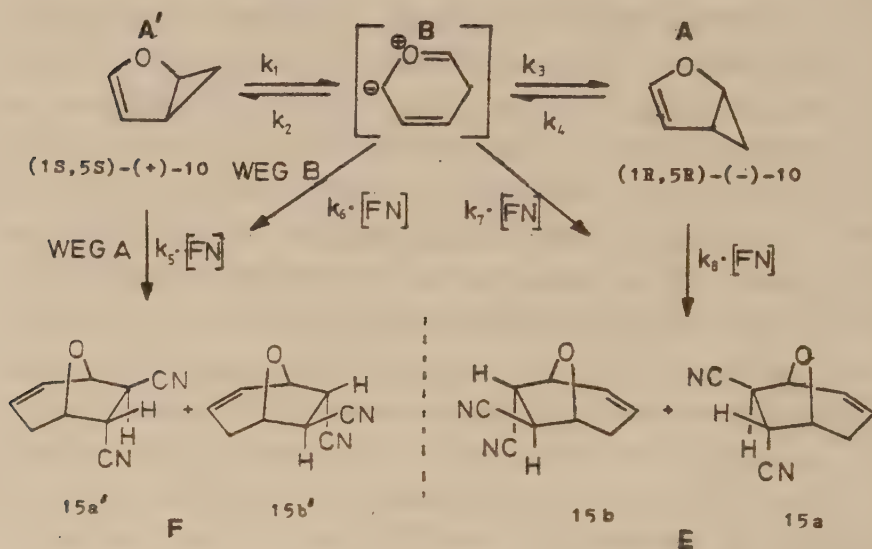
* Ein Beispiel hierfür ist die Addition an Oxaquadricyclan 4^{7,14a)}.

Schema 25



5.2. Cycloaddition von Fumaronitril an optisch aktives Homofuran bei hohem Druck

Schema 26 *)



*) In diesem Schema wird angenommen, daß der direkte Angriff des Fumaronitrils (Weg A) jeweils von der exo-Seite des Homofurans 10 erfolgt. Ein Angriff von der endo-Seite würde jeweils zu den enantiomeren Produkten führen.

Falls die Reaktion von 10 mit FN über Weg B abläuft, erwartet man ausgehend von optisch aktivem Homofuran immer racemische Produkte, d.h. zu je 50 % E und 50 % F. Sind in diesem Fall Ringschlußreaktion $B \rightarrow 10$ und 1,3-dipolare Cycloaddition $B + FN \rightarrow E + F$ von vergleichbarer Größe, dann sollte das reiso-

lierte Homofuran eine höhere optische Restaktivität besitzen als jenes, das ohne Abfänger FN unter sonst identischen Bedingungen thermolysiert wurde.

Unter der Voraussetzung, daß die direkte Addition von FN an die exo- und endo-Seite des Homofurans 10 unterschiedlich schnell abläuft und die Geschwindigkeit der Addition vergleichbar mit der Racemisierungsgeschwindigkeit ist ($k_5 \cdot [\text{FN}] = k_8 \cdot [\text{FN}] \sim k_{\text{rac}}$), erwartet man für den Weg A, daß aus optisch aktivem Homofuran optisch aktive Addukte entstehen. Außerdem sollte in diesem Fall das zugesetzte Fumaronitril keinen Einfluß auf die Racemisierungsgeschwindigkeit des optisch aktiven Homofurans besitzen.

Da die Reaktion von Homofuran sowohl mit Fumaronitril als auch mit N-Phenylmaleinimid bei Normaldruck wesentlich langsamer ist als die Racemisierung des optisch aktiven Homofurans, läßt sich das hier vorgestellte Problem nur mit Hilfe von hohem Druck lösen, bei dem, wie im vorhergehenden Kapitel gezeigt, Cycloadition und Racemisierung mit vergleichbarer Geschwindigkeit ablaufen.

Die Reaktion von (-)-10 (e.e. = 21.4 %, $^1\text{H-NMR}$, $[\alpha]_{365}^{20} = -127.8^\circ$, $c = 0.0022 \text{ g/ml}$, Ethanol) mit einer unter Druck gesättigten Lösung (eingewogen bei 1 bar: 4 M) von Fumaronitril in Aceton- d_6 lieferte bei 7 kbar und 70.1°C nach 415 min in 40.5 proz. Umsatz die Addukte (15a + 15a') und (15b + 15b') im Verhältnis 70 : 30. Der Umsatz und das Verhältnis der Addukte wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelt. Das überschüssige Homofuran 10 wurde nach Vakuumdestillation der flüchtigen Komponenten gaschromatographisch isoliert. Die spezifische Rotation des reisolier-

ten (-)-10 betrug $[\alpha]_{365}^{20} = -64.9^{\circ}$ (e.e. = 10.9 %, Ethanol; $^1\text{H-NMR}$). Die als Rückstand der Destillation verbleibenden Ad-
dukte ließen sich mit Hilfe der HPLC trennen. Das abgetrennte
Hauptprodukt 15a zeigte in der Tat optische Aktivität. Die spe-
zifische Rotation betrug $[\alpha]_{365}^{20} = -15.9^{\circ}$ (c = 0.009 g/ml, Ethanol).
Der Enantiomerenüberschuß ließ sich wieder $^1\text{H-NMR}$ -spektrosko-
pisch in Gegenwart des chiralen Verschiebungsreagenzes $\text{Eu}(\text{hpf})_3$
ermitteln. Im 80 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (d_6 -Benzol) erreichte
man lediglich die Aufspaltung des Signals für 7-H, im 400 MHz-
 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum außerdem die der Signale 4a-, 4b- und 5-H
(Abb. 14, S. 61). Der Enantiomerenüberschuß wurde zu $(14 \pm 2) \%$
ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tab. 11 zusammengestellt.

Tab. 11: $[\alpha]_{365}^{20}$ und e.e. von (-)-10 und (-)-15a vor und nach
der Thermolyse von (-)-10 mit Fumaronitril bei 7 kbar,
70.1°C, 415 min

t/min		10	15a
0	$[\alpha]_{365}^{20/0}$	-127.8	--
	e.e./%	21.4	--
415	$[\alpha]_{365}^{20/0}$	-64.9	-15.9
	e.e./%	10.9	14±2

In einem zweiten Experiment haben wir den Einfluß des Fumaro-
nitrils auf die Racemisierungsgeschwindigkeit von optisch ak-
tivem Homofuran überprüft. Für diesen Zweck haben wir zwei ge-
trennte acetonische Lösungen - eine, die nur (-)-10 ($[\alpha]_{365}^{20} =$
 -73.83° , e.e. = 12.5 %) enthielt und eine zweite, die außerdem

noch 4 Mol/l FN enthielt - im selben Autoklaven bei 71.0°C, 7 kbar und 416 min thermolysiert. Von dem reisolierten Homofuran wurde in jedem Fall die spezifische Rotation ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tab. 12 zusammengestellt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit hat der Zusatz von Fumaronitril offenbar keinen nennenswerten Effekt auf die Racemisierungsgeschwindigkeit.

Tab. 12: $[\alpha]_{365}^{20}$ und e.e. von (-)-10 vor und nach einer Thermolyse mit/ohne FN bei 7 kbar, 71° C, 416 min

t/min		ohne FN	mit FN
0	$[\alpha]_{365}^{20}/^{\circ}$	-73.83	-73.83
	e.e./%	12.50	12.50
416	$[\alpha]_{365}^{20}/^{\circ}$	-31.2	-33.70
	e.e./%	5.20	5.64

Zusammen mit der Beobachtung des optisch aktiven Adduktes (-)-15a spricht dieses Ergebnis dafür, daß die Cycloaddition von Fumaronitril an Homofuran auf dem direkten Weg erfolgt. Eine Simulation des kinetischen Schemas 26 nach Runge-Kutta ⁷¹⁾ ermöglichte es uns, die zu erwartenden Enantiomerenüberschüsse des nicht umgesetzten Homofurans (-)-10 und der Addukte (-)-15a und (-)-15b bei gegebenen Startbedingungen (e.e.: (-)-10₀ = 21.4 %; $k_1 = k_{\text{rac.}} = 3.7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) und entsprechender Wahl von Geschwindigkeitskonstanten $k_5 - k_8$ unter Berücksichtigung des Umsatzes von 40.5 % zu berechnen (s. a. Tab. 41 und 42, Exp. Teil). Die Wahl von k_1 basiert auf der bei der Reaktion gemessenen und von der FN-Konzentration unabhängigen Abnahme des Enantiomerenüberschusses von 21.4 % auf 10.9 % in der um die Tot-

zeit des Autoklaven korrigierten Reaktionszeit (18300 s, s. S. 50).

Tab. 13: Vergleich der experimentellen mit den nach Runge-Kutta 7¹⁾ berechneten Enantiomerenüberschüsse von (-)-10 und (-)-15a bei der Reaktion von (-)-10 (e.e. = 21.4 %) mit FN; $k_1 = k_4 = 3.7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ *)

$k_{\text{obs.}} = 2.84 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $10_t = 59.5 \%$ $\text{e.e.}_{\text{exp.}}((-)-10)_t = 10.9 \%$, $\text{e.e.}_{\text{exp.}}((-)-15a)_t = (14 \pm 2) \%$ $k_5 = k_8$; $k_6 = k_7$; $t_{\text{corr.}} = 18300 \text{ s}$					
$k_5 \cdot 10^5$ $\text{l} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$	$k_6 \cdot 10^3$ $\text{l} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$	$[\text{FN}]_0^{**}$ mol/l	10_t $\%$	$\text{e.e.}((-)-10)_t$ $\%$	$\text{e.e.}((-)-15a)_t$ $\%$
1.14	0	2.5	61.0	10.9	16.1
1.20	0	2.5	59.5	10.9	16.1
0	6.0	2.5	58.5	18.6	0.0
0	5.5	2.5	59.5	18.4	0.0
0	5.0	2.5	59.7	18.2	0.0

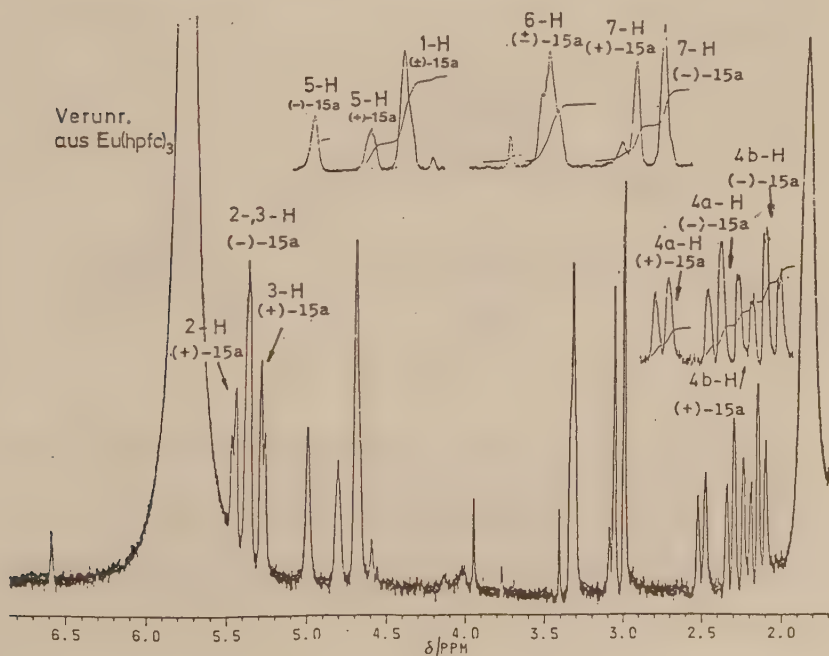
*) Das Verhältnis $k_2 : k_1 = k_3 : k_4$ wurde, um die Bedingungen des quasistationären Zustandes zu erfüllen, willkürlich auf 100 gesetzt. Ab einem Wert von 10 hat es keinen Effekt auf die Racemisierungsgeschwindigkeit.

**) Als Sättigungskonzentration bei 7 kbar haben wir für $[\text{FN}] = 2.5 \text{ mol/l}$ angenommen.

Die Simulation des Weges A mit den in der Tab. 13 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten ergibt eine befriedigende Übereinstimmung der beobachteten mit den berechneten Enantiomerenüberschüssen des reisolierten Homofurans (-)-10 und des Adduk-

tes (-)-15a. Keine Übereinstimmung der experimentellen und berechneten Werte findet man dagegen für die entsprechende Simulation des Weges B. Wie schon qualitativ ausgeführt, hätte man hier ein racemisches Addukt sowie eine signifikant geringere Racemisierung des reisolierten Homofurans (-)-10 erwartet. Ungeklärt bleibt bei den hier vorgestellten Versuchen, ob das Dienophil an der exo- oder endo-Seite des Homofuransystems angreift. Hierzu haben wir die in dem nächsten Kapitel beschriebenen Reaktionen von endo- und exo-6-Methylhomofuran mit TCNE, FN und NPMI untersucht.

Abb. 14: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, C_6D_6) von (-)-15a (e.e. = 14 ± 2 %) nach Zugabe von $\text{Eu}(\text{hpf})_3$

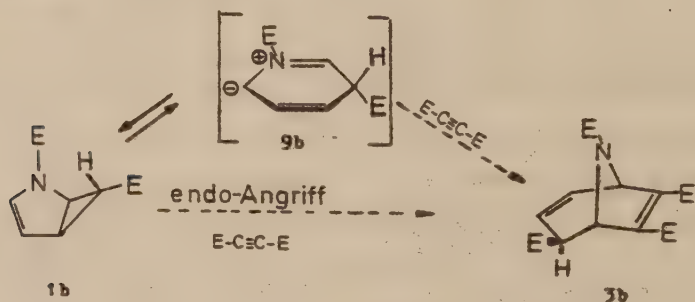


6.1 Cycloadditionen von *exo*- und *endo*-6-Methylhomofuran

exo-10a und *endo*-10a mit TCNE, FN und NPMI

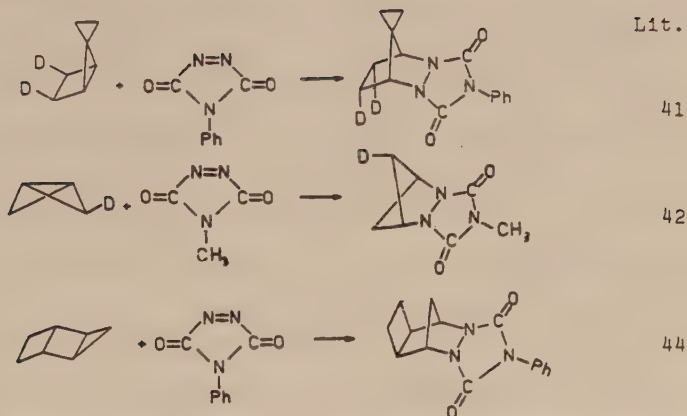
Fowler und Mitarbeiter ¹²⁾ haben bei Reaktion des Homopyrrols **1b** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester nur das Addukt **3b** mit *exo*-ständiger Esterfunktion an C-4 erhalten (s. Tab. 1, s. Schema 4). Für eine Interpretation dieses Resultats betrachteten die Autoren zum einen die von uns für das Homofuransystem ausgeschlossene Möglichkeit via elektrocyclische Ringöffnung und anschließende 1.3-dipolare Cycloaddition von der sterisch weniger gehinderten Seite des Dipols **9b**, zum andern die Möglichkeit einer direkten Homo-Diels-Alder-Reaktion mit Angriff des Dienophils von der *endo*-Seite des Homopyrrolsystems **1b**.

Schema 27



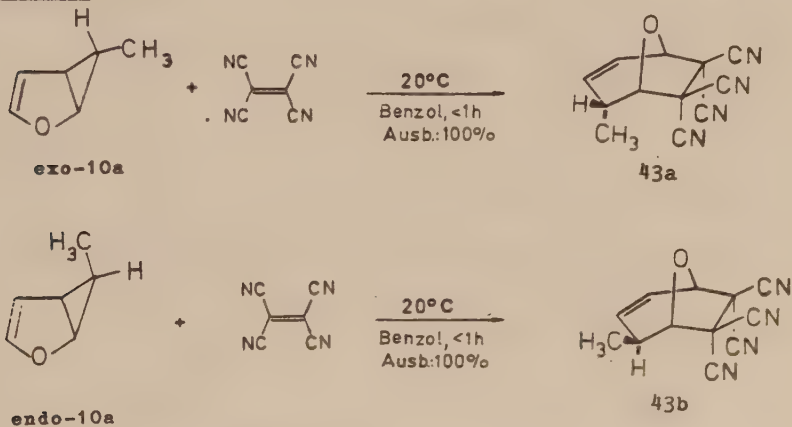
In Analogie zu den in Schema 28 aufgeführten Beispielen glaubten die Autoren, daß im Fall des direkten Angriffs die sterisch ungünstigere *endo*-Addition von Acetylendicarbonsäuredimethylester an **1b** ähnlich wie bei den anderen Beispielen elektronisch begünstigt ist.

Schema 28



Die getrennten Methylhomofuransysteme **exo-10a** und **endo-10a** reagierten bei 20°C in Benzol mit TCNE stereospezifisch; **exo-10a** bildete ausschließlich das Addukt **43a**, **endo-10a** nur **43b** *).

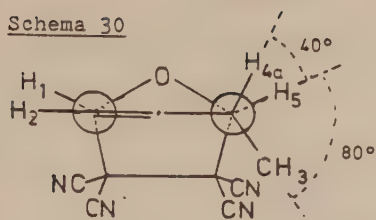
Schema 29



*) Im Fall der Reaktion von **exo-10a** mit TCNE wurde ein Gemisch von **exo-10a** und **endo-10a** (90:10) verwendet. Das daraus entstandene Gemisch aus **43a** und **43b** (wie 90:10, $^1\text{H-NMR}$, Abb. 15) wurde nicht weiter aufgetrennt.

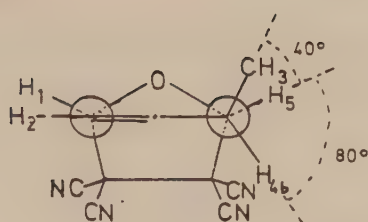
Die stereochemische Anordnung der Methylgruppe in 43a und 43b konnte ^1H -NMR-spektroskopisch (s. Abb. 15, 16) über die charakteristischen Kopplungen zwischen 5- und 4a-H bzw. 5- und 4b-H zweifelsfrei geklärt werden. Die dazu notwendige eindeutige Zuordnung der Brückenkopfwasserstoffe 1- und 5-H in 43a und 43b erfolgte jeweils mit Hilfe von Doppelresonanzexperimenten. Bestrahlung des durch die vicinale Methylgruppe stark aufgespaltenen Signals des Wasserstoffs an C-4 bei $\delta = 2.98$ ppm (4b-H, 43b) und $\delta = 3.49$ ppm (4a-H, 43a) mit einem 2. RF-Feld führte in 43a zu einer Vereinfachung des Dubletts bei $\delta = 5.53$ ppm (5-H), während sowohl in 43a als auch in 43b bei den Signalen $\delta = 5.71$ (1-H, 43b) bzw. 5.74 (1-H, 43a) keine Veränderung des jeweiligen Dubletts beobachtet werden konnte. Einstrahlen eines 2. RF-Feldes in das Signal der Methylgruppe bei $\delta = 1.32$ ppm (43b) und $\delta = 1.50$ ppm (43a) führte in 43b und 43a zu einer Vereinfachung des Multipletts bei $\delta = 2.98$ ppm (4b-H, 43b) und $\delta = 3.49$ ppm (4a-H, 43a). 4b-H in 43b spaltete dabei zu einem Dublett ($J_{5,4b} \sim 0$ Hz; $J_{3,4b} = 3.8$ Hz) und 4a-H in 43a zu einem Dublett von Dubletts ($J_{5,4a} = 4.2$ Hz, $J_{3,4a} = 2$ Hz) auf. Die auch im ^1H -NMR-Spektrum von 18 beobachteten unterschiedlichen Kopplungen $J_{5,4a}$ und $J_{5,4b}$ lassen sich anhand von Dreidringmodellen erklären.

Schema 30



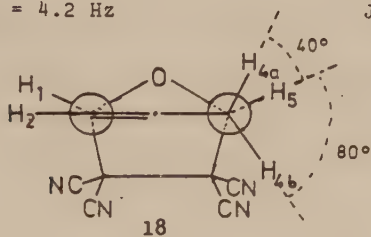
43a

$$J_{5,4a} = 4.2 \text{ Hz}$$



43b

$$J_{5,4b} \sim 0 \text{ Hz}$$



18

$$J_{5,4a} = 5 \text{ Hz}$$

$$J_{5,4b} \sim 0 \text{ Hz}$$

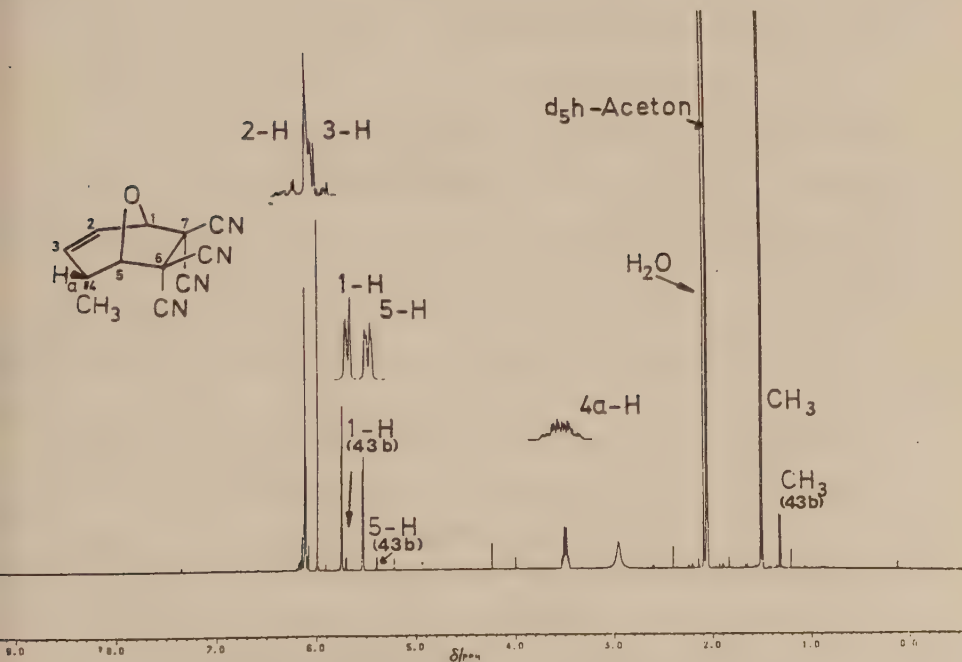


Abb. 15: ^1H -NMR (400 MHz, Aceton- d_6) von 43a und 43b (90:10)

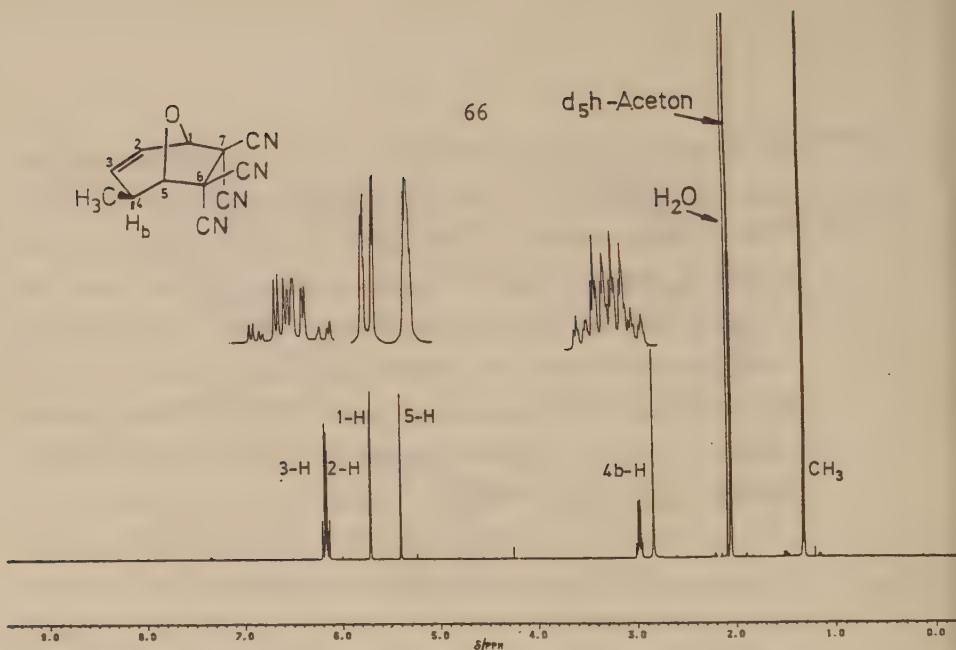


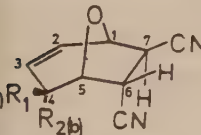
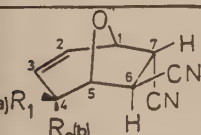
Abb. 16: ¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆) von 43b

In Analogie zum unsubstituierten Homofuran 10 findet auch die Reaktion des 6-Methylhomofuransystems mit Fumaronitril oder N-Phenylmaleinimid erst bei erhöhter Temperatur statt, unter Bedingungen, bei denen schon die exo-endo-Isomerisierung der Methylgruppe im Homofuransystem rasch abläuft. So lieferte beispielsweise die Umsetzung eines (9:1)-Gemisches von endo- und exo-6-Methylhomofuran endo-10a und exo-10a mit einer gesättigten Fumaronitril-Aceton-Lösung (4.8 Mol/l) bei 70°C und Normaldruck nach 111 Stunden mit 94 %igem Umsatz zwei Hauptprodukte *), die im ¹H-NMR-spektroskopischen Verhältnis von 74.6:20.4 gebildet wurden (s. Schema 32, S. 70). Das Verhält-

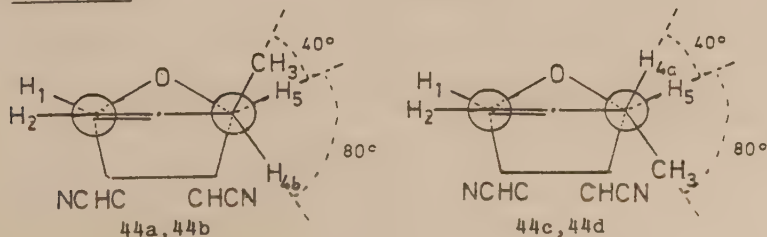
*) Außerdem hatten sich zu 5 % noch zwei weitere, in diesem Versuch nicht weiter charakterisierte Addukte gebildet, bei denen es sich, wie sich später herausstellte (s. S. 71), um die Verbindungen 44c und 44d handelte.

nis von *exo*-10a:*endo*-10a im restlichen 6-Methylhomofuran wurde gaschromatographisch zu 75.3:24.7 bestimmt (s. Tab. 15, S. 73). Die beiden Hauptprodukte ließen sich mit Hilfe einer HPLC-Trennung rein isolieren und im ^1H -NMR-Spektrum (S. 68) durch Vergleich mit den Addukten 15a und 15b als 44a und 44b identifizieren. So wurde jeweils in 44a und 44b anhand der charakteristischen Kopplungen zwischen 1- und 7-H bzw. 5- und 6-H, die denen in 15a und 15b entsprechen, die stereochemische Zuordnung der Nitrilgruppen festgestellt (vgl. Schema 9, S. 14; s. Tab. 14). Die Position der Methylgruppe ergibt sich aufgrund der entsprechend einem Diederwinkel von ca. 80° (Schema 31) erwartungsgemäß kleinen Kopplung von 1-2 Hz zwischen 4b- und 5-H in 44a und 44b; diese geringe Kopplungskonstante entspricht der im Fall von 15a und 15b gemessenen.

Tab. 14: Vergleich der charakteristischen Kopplungskonstanten (in Hz) der Fumaronitril-Addukte an 10 und *exo*-,*endo*-10a

		$J_{1,7}$	$J_{5,6}$	$J_{6,7}$	$J_{4a,5}$	$J_{4b,5}$
	15a ($R_1 = R_2 = \text{H}$)	0	8.0	3.4	4.9	1
	44a ($R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{H}$)	0	7.8	3.0	--	1.2
	44c ($R_1 = \text{H}, R_2 = \text{CH}_3$)	0	7.8	3.0	4.2	--
	15b ($R_1 = R_2 = \text{H}$)	5.6	1.9	7.5	4.8	1
	44b ($R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{H}$)	5.8	2.0	7.5	--	2.0
	44d ($R_1 = \text{H}, R_2 = \text{CH}_3$)	5.8	2.0	7.5	4.5	--

Schema 31



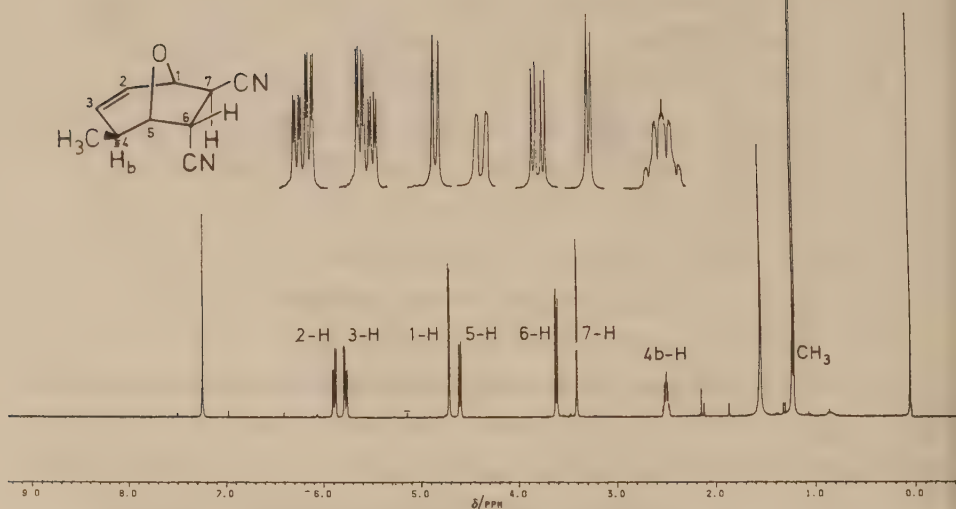


Abb. 17: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von 44a

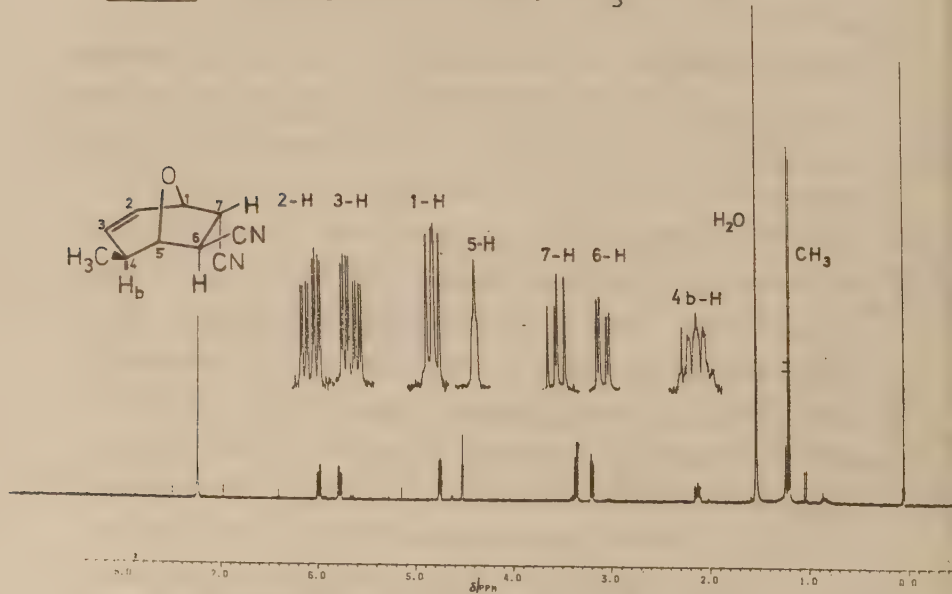
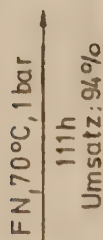
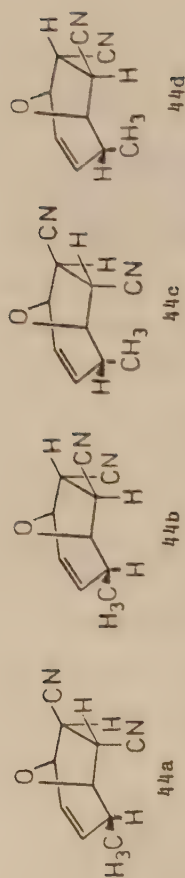


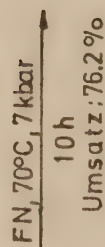
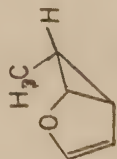
Abb. 18: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von 44b

Die hier vorgestellten Ergebnisse geben keine Auskunft über die Stereochemie der Addition von Fumaronitril an das Methylhomofuran-System. Da die endo-exo-Isomerisierung unter den Reaktionsbedingungen schnell abläuft, können die Hauptprodukte **44a** und **44b** durch endo-Addition an **exo-10a** oder durch exo-Addition an **endo-10a** entstehen. Information über die Additionsrichtung lieferte erst die Reaktion der getrennten Methylhomofuransysteme **endo-10a** und **exo-10a** mit Fumaronitril unter hohem Druck bei 7 kbar. Ähnlich wie die Racemisierung des optisch aktiven Homofurans **10** zeigte die Epimerisierung der Methylhomofurane nur eine geringe Druckabhängigkeit. Die Epimerisierungsgeschwindigkeit ist bei 7 kbar sogar etwas geringer als bei Normaldruck (vgl. Tab. 6, S. 41). Dagegen erwartet man bei Druckerhöhung wieder eine Beschleunigung der Cycloaddition, so daß auch in diesem Fall bei hohem Druck die monomolekularen und bimolekularen Prozesse vergleichbare Geschwindigkeit besitzen sollten.

Die Reaktion von **endo-10a** (Reinheit 99.4 %, nebst 0.6 % **exo-10a**, s. Schema 32) mit Fumaronitril ergab nach 10 std. Erhitzen auf 70°C bei 7 kbar und einem Umsatz von 76.2 % faktisch ausschließlich die beiden exo-Methyladdukte **44a** und **44b** im ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelten Verhältnis 77.6:20.6 (s. Abb. 21c, S. 74; s. Tab. 15, L 2b, S. 73). Der Umsatz und das Produktenverhältnis wurden dabei anhand der in Tab. 49 (Exp. Teil, S. 230) angegebenen ¹H-NMR-Signale der isomeren Addukte und der überschüssigen Epimere **exo-10a** und **endo-10a** bestimmt. Als Nebenprodukte in der geringen Menge von 1.8 % des Gesamtumsatzes entstanden die beiden endo-Methyladdukte **44c** und **44d**,

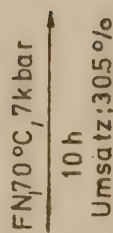


74,6 : 204 : 50^{*)}



77.6 : 206 : 11 : 0.7

70



44,2 : 209 : 220 : 129

*) Das Verhältnis 44c:44d wurde hier nicht bestimmt.

deren Strukturzuordnung bei der entsprechenden Reaktion von **exo-10a** beschrieben wird. Das nicht umgesetzte Methylhomofuran bestand laut übereinstimmender GC- und ^1H -NMR-Analyse aus **endo-10a** und **exo-10a** im Verhältnis 40.7:59.3. Die unter denselben Bedingungen durchgeführte Reaktion von **exo-10a** (Reinheit: 99.8 %, nebst 0.2 % **endo-10a**) mit FN ergab mit einem Umsatz von 30.5 % die endo- und exo-Addukte **44a:44b:44c:44d** im ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelten Verhältnis 44.2:20.9:22.0:12.9 (s. Abb. 21b; s. Tab. 15, L 2a, S. 73).

Um auch die endo-Addukte **44c** und **44d** präparativ zugänglich zu machen, führten wir eine 68 stündige Thermolyse von **exo-10a** mit einer 2 M FN-Lösung bei 7 kbar durch. ^1H -NMR-spektroskopisch stellten wir bei einem Umsatz von 90 % eine Produktverteilung von **44a:44b:44c:44d** = 43:21:22:14 fest.

Die Trennung der Addukte erfolgte mit Hilfe der HPLC. **44c** konnte im Gemisch mit **44a** (75 % **44c** und 25 % **44a**) und **44b** im Gemisch mit **44d** (70 % **44b** und 30 % **44d**) isoliert werden. Offensichtlich werden die Retentionszeiten der vier Isomeren bei der HPLC-Trennung im wesentlichen von der Stellung der Nitrilgruppen bestimmt und weniger von der Position der unpolaren Methylgruppe an C-4. Die stereochemische Zuordnung der Nitril- und Methylgruppen in **44c** und **44d** konnte wieder ^1H -NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit den Addukten **44a** und **44b** getroffen werden. Die für die Zuordnung charakteristischen Kopplungskonstanten sind in Tab. 14 (S. 67) mit aufgeführt. In Tab. 15 (S. 73) sind die Ergebnisse zur Reaktion der epimeren **exo-10a** und **endo-10a** mit FN unter verschiedenen Bedingungen zusammengefaßt. In Abb. 21 (S. 74) sind Teil- ^1H -NMR-Spek-

tren aus den Läufen 1 und 2a-c von Tab. 15 dargestellt.

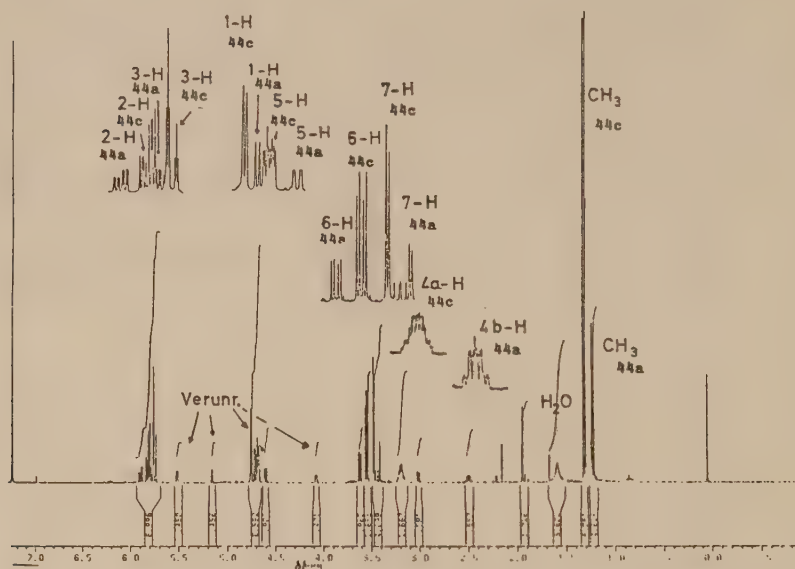


Abb. 19: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von 44c und 44a (44c:44a = 75:25)

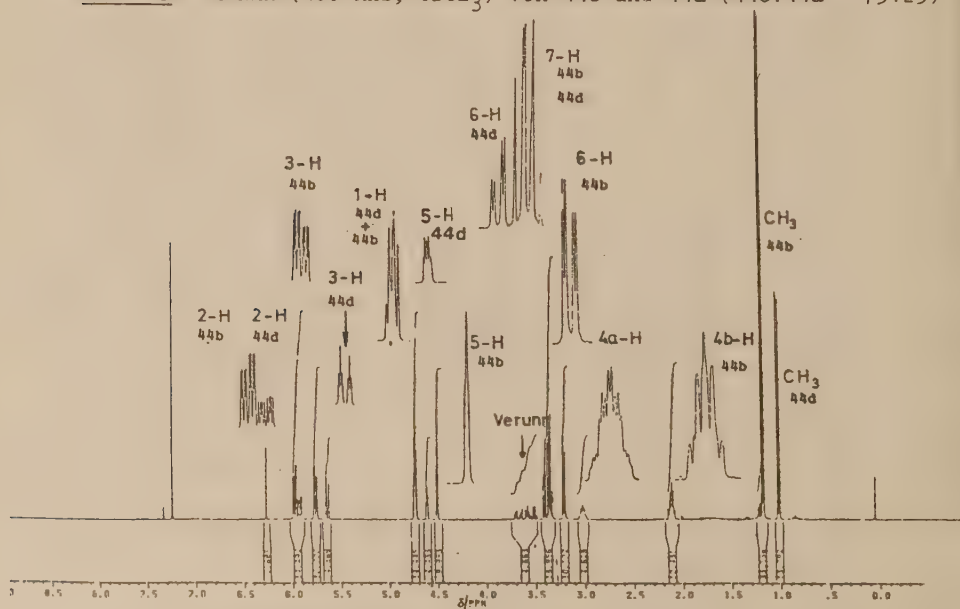


Abb. 20: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von 44b und 44d (44b:44d = 70:30)

Tab. 15: Produktverteilung bei der Thermolyse von *exo*-10a, *endo*-10a bei (70.0 $\pm$ 0.5) $^{\circ}$ C und verschiedenen Drücken mit und ohne FN (Aceton-*d*₆)

L	t/ min	p/ bar	FN/ mol/l	<i>exo</i> -, <i>endo</i> -10a/ mol/l	<i>exo</i> -10a: <i>endo</i> -10a: <i>44a</i> : <i>44b</i> : <i>44c</i> : <i>44d</i> a)	<i>exo</i> -10a: <i>endo</i> -10a b)
1	0 6660	1	4.8	0.177 0.0106	--- 4.30 : 1.70 : 70.1 : 19.2 : h,7	10 : 90 75.33:24.67
2a c)	0 600	7000	3.5	0.2198 0.1527	--- 59.73 : 9.72 : 13.50 : 6.37:6.72:3.95	99.77: 0.23 87.47:12.53
2b e)	0 600	7000	3.5	0.2198 0.0524	--- 14.11 : 9.72 : 59.08:15.67:0.87:0.54	0.59:99.41 59.25:40.75
2c e)	0 600	7000	3.5	0.2198 0.0910	--- 31.48 : 9.90 : 39.78:13.25:3.47:2.13	40.69:59.31 77.87:22.13
2d e)	0 600	7000	--	---	---	99.77: 0.23 74.50:25.50
2e e)	0 600	7000	--	---	---	0.59:99.41 36.55:63.45
3a	0 600	7000	4.06	0.250 0.144	--- 49.82 : 7.78 : 18.31:11.05:9.61:3.43	90 : 10 85.90:14.10
3b	0 600	7000	4.07	0.106 0.029	--- 14.89 :12.44 : 53.74:15.30 : 3.63	7 : 93
4	0 4080	7000	2.04	1.35 0.135	--- 7.85: 2.15 : 38.7 :18.9 :19.8:12.6	90 : 10 78.64:21.36
5	0 1173	7000	0.99	0.114 0.063	--- 45.40: 9.60 : 20.0 : 9.0 :10.7: 5.4	90 : 10 78.91:21.09
6	0 1892	7000	4.02	0.196 0.047	--- 20.50: 3.50 : 32.6 :18.1 :18.1: 7.2	90 : 10 80 : 20

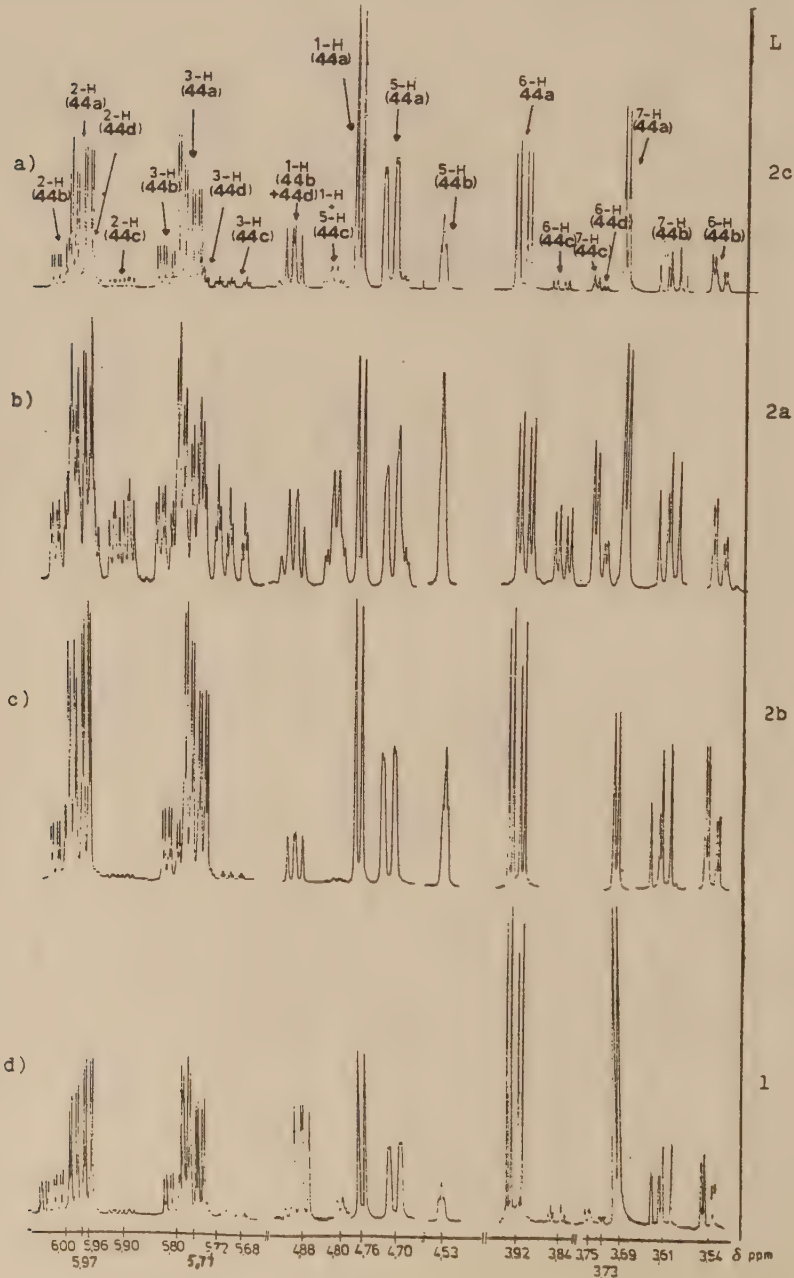
a) ¹H-NMR-Analyse (s. Tab. 49 , S. 230)

b) GC-Analyse nach der Vakuumdestillation (Säule A, 25 $^{\circ}$ C, Rt/s: 320 (*exo*-10a), 347 (*endo*-10a))

c) Lauf Nr. 2: alle Proben wurden im selben Autoklaven unter identischen Bedingungen thermolysiert.

d) Das Verhältnis *44c*:*44d* wurde hier nicht bestimmt.

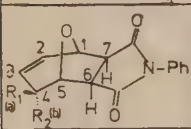
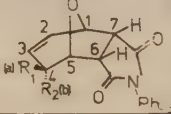
Abb. 21: Gegenüberstellung von Teil- ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, Aceton- d_6) der Läufe L 1 und L 2a-c aus Tab. 15



Zu ähnlichen Ergebnissen, die in Schema 33 (S. 77) zusammengestellt sind, gelangten wir auch bei der Reaktion von endo- und exo-6-Methylhomofuran mit N-Phenylmaleinimid NPMI. So lieferte die Umsetzung von **endo-10a** und **exo-10a** im Verhältnis 32:68 mit einer 1.5 M NPMI-Lösung bei 100°C und Normaldruck nach 36.5 Stunden bei quantitativem Umsatz zwei Hauptprodukte ^{*)}, die im ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelten Verhältnis von 50.0:40.2 gebildet wurden (s. Schema 33, s. Teil-¹H-NMR-Spektrum Abb. 22a, S. 78). Diese konnten mit Hilfe der HPLC rein isoliert und ¹H-NMR-spektroskopisch als die exo-Methyladdukte **45a** und **45b** charakterisiert werden (s. Exp. Teil, S. 226). Die Position der Methylgruppe ergibt sich jeweils aufgrund der sehr geringen Kopplung zwischen 5- und 4b-H, wie der von beiden Protonen eingeschlossene Diederwinkel von 80° erwarten läßt (s. Schema 30 bzw. 31, S. 65 bzw. 67). Anhand der charakteristischen Kopplungen zwischen 1- und 7-H bzw. 5- und 6-H, die denen in **14a** und **14b** entsprechen (s. Schema 7, S. 10), wurde die stereochemische Anordnung der Protonen 6- und 7-H festgelegt.

^{*)} Außerdem entstanden noch zu 9.8 % des Gesamtumsatzes zwei weitere Addukte, bei denen es sich um **45c** und **45d** handelt, wie sich später (S. 76) herausstellte.

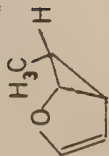
Tab. 16: Vergleich der charakteristischen Kopplungskonstanten
(in Hz) der N-Phenylmaleinimid-Addukte von **10** und
exo-, endo-10a

		$J_{1,7}$	$J_{5,6}$	$J_{6,7}$	$J_{4a,5}$	$J_{4b,5}$
	14a ($R_1 = R_2 = H$)	0	0	7.3	5.6	0
	45a ($R_1 = CH_3, R_2 = H$)	0	0	7.2	--	0
	14b ($R_1 = R_2 = H$)	5.6	4.2	10.1	5.5	0
	45b ($R_1 = H, R_2 = CH_3$)	7.0	8.0	9.0	--	1.3

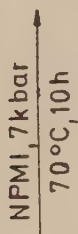
Die Reaktion von **endo-10a** (Reinheit 90 %, nebst 10 % **exo-10a**) mit einer 2.3 M NPMI-Aceton-Lösung bei 7 kbar und 70°C ergab ausschließlich die beiden *exo*-Methyl-Addukte **45a** und **45b** im Verhältnis von 38:62 (s. Schema 33, S. 77), das 1H -NMR-spektroskopisch anhand der im Exp. Teil (S. 226) angegebenen Signale von **45a** und **45b** ermittelt wurde (s. Teil- 1H -NMR-Spektrum Abb. 22c, S. 78). Dagegen lieferte die unter denselben Bedingungen von **exo-10a** (Reinheit 90 %, nebst 10 % **endo-10a**) durchgeführte Reaktion mit einer 2.3 M NPMI-Aceton-Lösung die *exo*- und *endo*-Methyl-substituierten Addukte im 1H -NMR-spektroskopisch ermittelten Verhältnis von **45a:45b:45c:45d** = 26.4:36.4:19.1:18.1 (s. Schema 33, S. 77, s. Teil- 1H -NMR-Spektrum Abb. 22b). **45c** und **45d** sind uns bisher noch nicht präparativ zugänglich gewesen und somit 1H -NMR-spektroskopisch nur im Gemisch-Spektrum (vgl. Abb. 22b) zugeordnet worden.

Schema 33

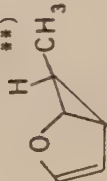
*)



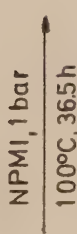
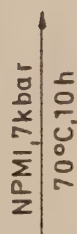
endo-10a



**)

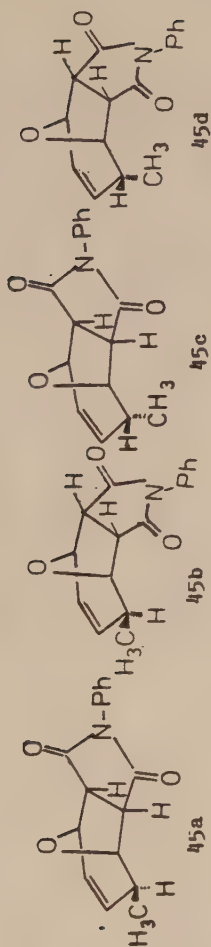


exo-10a



32 : 68

Umsatz: quantitativ



38.0

62.0

26.4

36.4

19.1

18.1

98.8

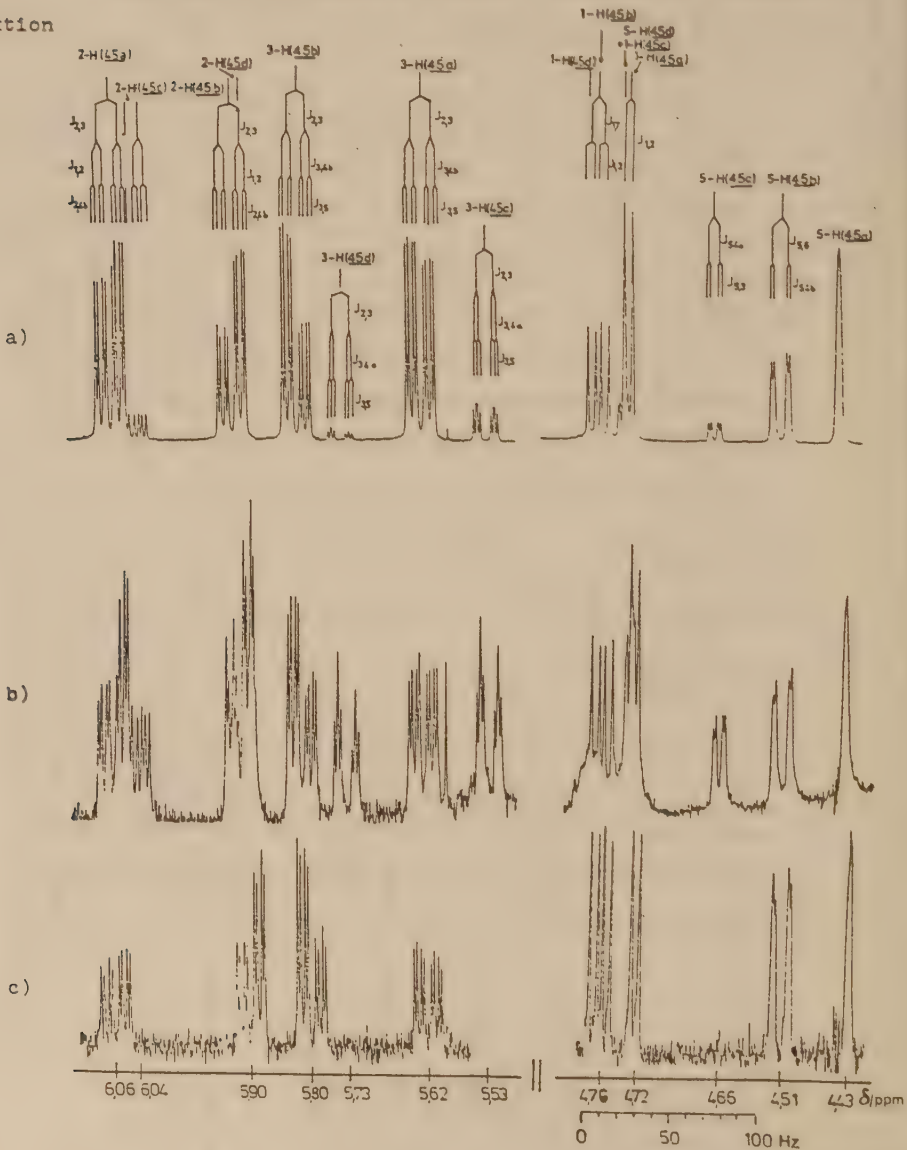
*) 90 % endo-10a neben 10 % exo-10a

**) 90 % exo-10a neben 10 % endo-10b

***) Das Verhältnis 45c:45d wurde hier nicht bestimmt.

Abb. 22: Teil- ^1H -NMR-Spektren der Reaktionen von a) *exo*-10a und *endo*-10a (68:32) mit 1.5 M NPPI, 1 bar, 36.5 h; b) *exo*-10a, *endo*-10a (90:10) mit 2.3 M NPPI, 7 kbar, 10 h; c) *endo*-10a, *exo*-10a (90:10) mit 2.3 M NPPI, 7 kbar, 10 h - jeweils 70°C

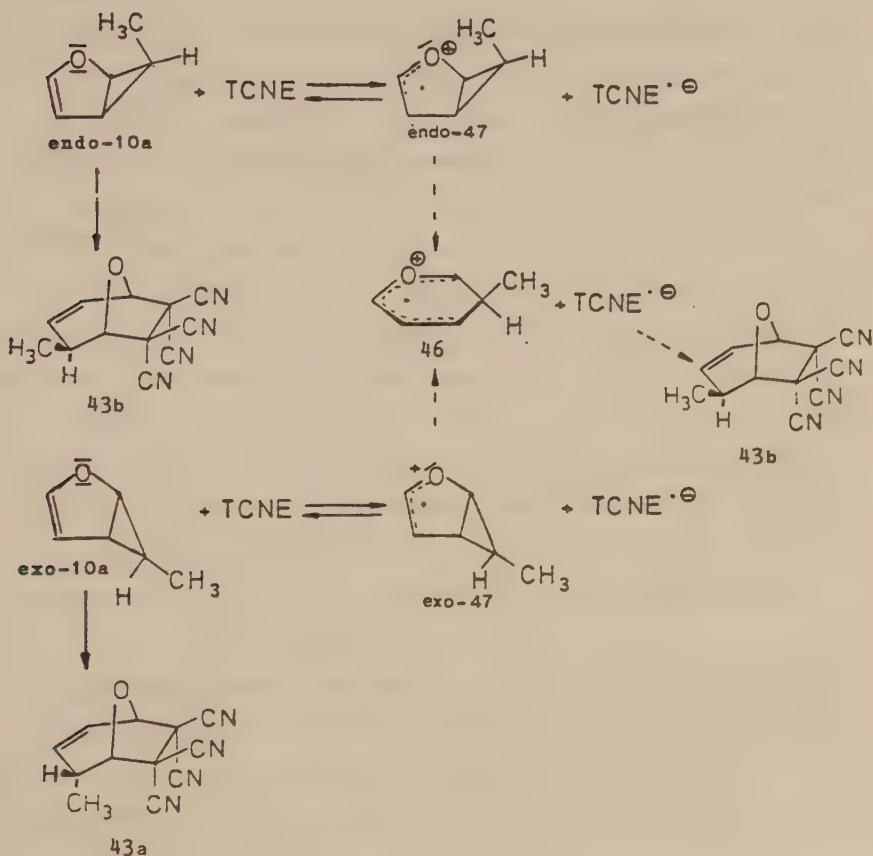
Reaktion



6.2. Diskussion der Ergebnisse

Die schon bei Raumtemperatur schnell ablaufende, stereospezifische Reaktion der epimeren 6-Methylhomofurane *endo*-10a und *exo*-10a mit TCNE schließt - unabhängig von den kinetischen Ergebnissen mit dem unsubstituierten Homofuran 10 - ein Cyclopropanring-geöffnetes monocyclisches Derivat als Zwischenstufe

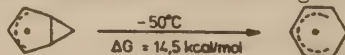
Schema 34



der Cycloaddition aus. Damit scheidet auch die aufgrund des Charge-Transfer-Komplexes in Betracht zu ziehende Möglichkeit aus, daß eine electrocyclische Ringöffnung auf der Stufe des CT-Komplexes **47** stattfindet ^{*)} und anschließend eine Cycloaddition von **46** ausgeht (s. Schema 34) ^{**)} .

Die Hochdruckexperimente zur Addition von Fumaronitril und N-Phenylmaleinimid an die epimeren 6-Methylhomofurane **exo-10a** und **endo-10a** bestätigen die Ergebnisse der Versuche mit optisch aktivem Homofuran **10**. Für den Fall, daß die Cycloaddition auf der Stufe des Intermediärproduktes **B** (s. Schema 26, S. 56, vgl. Schema 35, S.81) stattfindet, würde man erwarten, daß das Verhältnis der **exo-** und **endo-**Methyladdukte (**44a+44b**): (**44c+44d**) bzw. (**45a+45b**):(**45c+45d**) aus **endo-10a** gleich dem aus **exo-10a** wäre. Die beobachteten unterschiedlichen Produktverhältnisse lassen sich nur mit einer direkten Addition des Olefins an das Homofuransystem erklären. Die Addition von FN und NPMI an **endo-10a** erfolgt analog zu der von TCNE mit hoher Selektivität (98.2 bzw. 100 %) von der dem Cyclopropanring abgewandten **exo-**Seite des Homofuransystems. Die entsprechende Addition

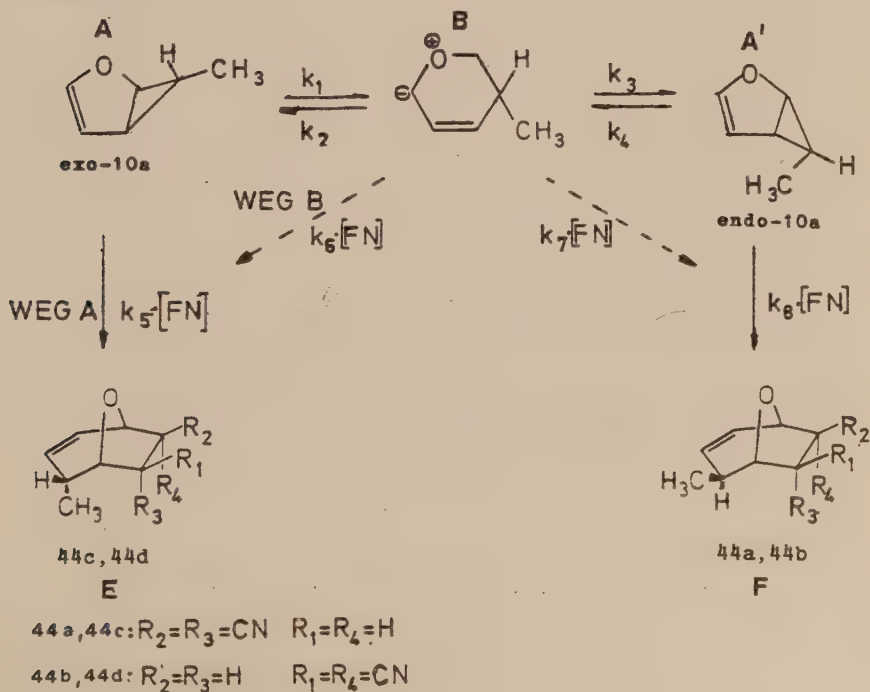
^{*)} Die in Schema 34 formulierte irreversible Ringöffnung **endo-47** $\rightarrow$ **46** bzw. **exo-47** $\rightarrow$ **46** ist entsprechend von Sustmann ⁴⁶⁾ bei der EPR-spektroskopischen Untersuchung des Bicyclo(3.1.0)hexenylradikals in einer Adamantan-Matrix gefunden worden.



^{**)} Cycloadditionen mit Eielektronenübertragung wurden bisher von Kocni ^{45a)} bei den Reaktionen von Anthracen mit TCNE und von Sustmann ^{45b)} bei den Umsetzungen von substituierten Norbornan-di-**exo-**methylen Verbindungen mit TCNE diskutiert.

an **exo-10a** verläuft scheinbar mit beiden Olefinen nicht einheitlich mit einer geringeren Selektivität ((**44a+44b**):(**44c+44d**) = 65.1:34.9 bzw. (**45a+45b**):(**45c+45d**) = 62.8:37.2). Sorgfältige Inspektion der in Tab. 15 (S. 73) unter Lauf 2a und 2b aufgeführten Resultate zeigt aber, daß auch bei hohem Druck (7 kbar) die wechselseitige **exo-endo**-Isomerisierung der 6-Methylhomofurane erfolgreich mit der Cycloaddition konkurriert. Weiterhin ist die Addition von FN an **exo-10a** langsamer als an **endo-10a**. Auch wenn die Cycloaddition an **endo-10a** und **exo-10a** gleichsinnig (jeweils durch Angriff auf die **exo**-Seite des Homofuransystems) erfolgt, dann sollte dadurch in der Tat die beobachtete Selektivität bei der Adduktbildung aus **exo-10a** geringer sein als aus **endo-10a**.

Schema 35



Wir haben das kinetische Schema 35 durch numerische Integration nach Runge-Kutta ⁷¹⁾ simuliert und mit den in Tab. 15 (S. 73) als Lauf 2a-2e aufgeführten, experimentellen Daten verglichen, die durch Thermolyse von **exo-** und **endo-10a** mit und ohne Zusatz von FN unter identischen Bedingungen (im selben Autoklaven) bei hohem Druck erhalten wurden (s. Tab. 17). Aus der Thermolyse von reinem **endo-10a** und **exo-10a** (Lauf 2d und 2e) ließen sich unter Zuhilfenahme der von uns bei 7 kbar und 70°C ermittelten Gleichgewichtskonstante $K = [\text{exo-10a}]_{\infty} / [\text{endo-10a}]_{\infty}$ (S. 41) die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_4 festlegen (s. Anhang). Da für dieses Schema die Zwischenstufe B der electrocyclicischen Ringöffnung bedeutungslos ist, haben wir k_2 und k_3 willkürlich gleich 10 s^{-1} gesetzt.

Die Simulation mit den in Tab. 17 angegebenen Werten von k_1 bis k_4 gab in der Tat in guter Übereinstimmung das aus den Thermolysen von **exo-10a** und **endo-10a** (ohne FN) erhaltene Produktverhältnis von **exo-10a:endo-10a** wieder (Lauf 2d und 2e). Das experimentell beobachtete Verhältnis der Produkte der Thermolyse von **exo-** und **endo-10a** in Gegenwart von FN (Lauf 2a-2c) ließ sich befriedigend simulieren, wenn man außer den genannten Geschwindigkeitskonstanten der wechselseitigen electrocyclicischen Ringöffnung (k_1 bis k_4) noch die in Tab. 17 angegebenen Werte für die Bildungsgeschwindigkeit der **exo-** und **endo-Methyladdukte 44a+44b** (k_8) bzw. **44c+44d** (k_5) annimmt.

Tab. 17: Vergleich der experimentellen mit den nach Runge-Kutta 71) berechneten Produktverhältnissen aus Lauf 2 (Tab. 15) bei folgenden gewählten Geschwindigkeitskonstanten: $k_1 = 2.68 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $k_2 = k_3 = 10 \text{ s}^{-1}$; $k_4 = 3.8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k_5 = 2.1 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$; $k_6 = k_7 = 0$; $k_8 = 2.9 \cdot 10^{-5}$

L		t/s *)	exo-10a:endo-10a	exo-10a	endo-10a	$\frac{44c,44d}{E}$	$\frac{44a,44b}{P}$	FN/**) Mol/l
Konzentrationen (Mol/l)								
2a		0	99.77: 0.23	0.2193	0.0005	0	0	2.5
	exp.	29500	85.99:14.01	0.1313	0.0214	0.0235	0.0437	
	ber.	29500	86.09:13.91	0.1343	0.0217	0.0264	0.0374	
2b		0	0.59:99.41	0.0013	0.2185	0	0	2.5
	exp.	29500	59.16:40.84	0.0310	0.0214	0.0031	0.1643	
	ber.	29500	60.65:39.35	0.0316	0.0205	0.0038	0.1639	
2c		0	40.67:59.33	0.0894	0.1304	0	0	2.5
	exp.	29500	76.04:23.96	0.0692	0.0218	0.0123	0.1166	
	ber.	29500	77.79:22.21	0.0732	0.0209	0.0127	0.1130	
2d		0	99.77: 0.23	----	----	----	----	---
	exp.	29500	74.50:25.50	----	----	----	----	---
	ber.	29500	74.40:25.60	----	----	----	----	---
2e		0	0.59:99.41	----	----	----	----	---
	exp.	29500	36.55:63.45	----	----	----	----	---
	ber.	29500	36.37:63.63	----	----	----	----	---

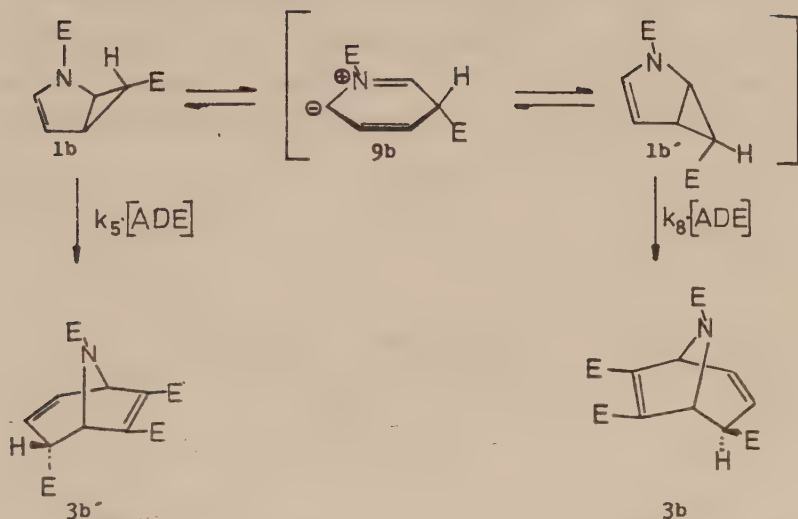
*) Angegeben wird die um die Totzeit korrigierte Reaktionszeit; aufgrund der großen Ungenauigkeit, mit der die Methode zur Bestimmung der Totzeit behaftet ist, wird vereinfachend die bei der Reaktion von 10 mit FN ermittelte Totzeit von ca. 6500 s übernommen.

**) Der Einfachheit halber wird die Sättigungskonzentration von 2.5 M FN angegeben, mit der auch die Simulation durchgeführt wurde.

Anhand der Ergebnisse unserer Simulation können wir feststellen, daß die Cycloadditionsreaktion von Homofuran und FN ebenso wie die mit TCNE stereospezifisch unter exo-Angriff des Homofuransystems verläuft. Wenn auch die Reaktion von Homofuran und NPMI hier nicht quantitativ analysiert wurde, sprechen die in Schema 33 (s. S. 77) aufgeführten Ergebnisse ebenfalls für einen stereospezifischen Verlust bezüglich des Homofuransystems.

Bleibt scheinbar als Gegensatz die eingangs erwähnte Reaktion von dem Homo-pyrrol-exo-6,N-dicarbonsäureester **1b** mit Acetylendicarbonsäureester (ADE), die Fowler und Mitarbeiter ¹²⁾ für den Fall der direkten Addition als endo-Angriff auf das Homopyrrolsystem gedeutet haben. Es besteht allerdings auch in diesem System die Möglichkeit, daß unter den Versuchsbedingungen (170°C, 24 Stunden) die wechselseitige exo-endo-Isomerisierung ein rascher Prozeß ist und daß das bisher nicht entdeckte endo-Isomere **1b'** infolge seiner höheren Reaktivität (Schema 36: $k_8 \gg k_5$) und bei ungünstiger Gleichgewichtslage selektiv abreagiert. Wie im nächsten Kapitel beschrieben wird, findet auch im Homopyrrolsystem eine im Vergleich zum Homofuransystem sogar schnellere Epimerisierung statt. Der in Schema 36 vorgeschlagene Mechanismus sollte sich vielleicht wieder durch Versuche bei hohem Druck untermauern lassen. Durch Beschleunigung der Cycloaddition sollte diese mit der Epimerisierung konkurrenzfähig werden, so daß man vielleicht auch bei der Reaktion von **1b** das erwartete endo-Addukt **3b'** beobachten könnte.

Schema 36

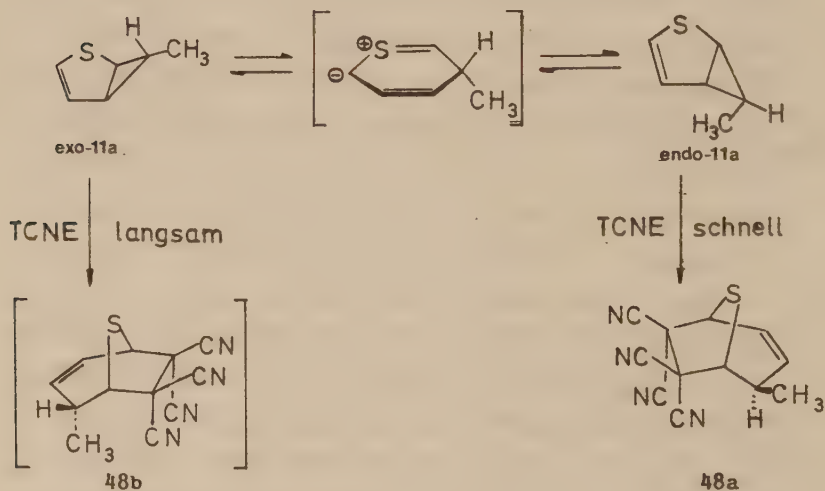


In ähnlicher Weise deuten wir auch das Ergebnis der Cycloaddition des nicht trennbaren Gleichgewichtsgemisches der epimeren 6-Methylhomothiophene *endo*-11a und *exo*-11a (35:65) mit TCNE bei Raumtemperatur, die nur zum *exo*-Addukt 48a *) führt. Im Homothiophensystem ist, wie wir im nächsten Kapitel sehen werden, die wechselseitige *exo*- und *endo*-Isomerisierung noch we-

*) Das Gemisch von *endo*-11a und *exo*-11a wurde bei der Umsetzung von Thiophen mit Diazoethan und CuCl in 5 proz. Ausbeute erhalten (s. S. 94). Die Charakterisierung des TCNE-Adduktes als *exo*-Methyl-Verbindung 48a basiert lediglich auf dem Vergleich mit den ^1H -NMR-Spektren der entsprechenden TCNE-Addukte 43a und 43b von *exo*-10a und *endo*-10a (s. Exp. Teil S. 242).

sentlich schneller als im Homofuran- und Homopyrrolsystem. Damit verläuft in diesem Fall die Cycloaddition offensichtlich langsamer als die Epimerisierung, so daß die beobachtete Selektivität bei der Adduktbildung wiederum durch die unterschiedliche Reaktivität der exo- und endo-Methylderivate hervorgerufen werden kann (Schema 37).

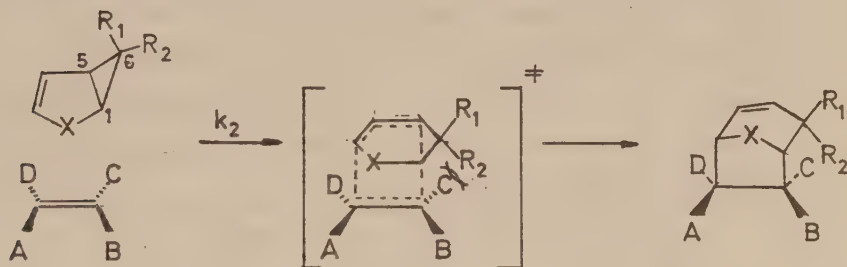
Schema 37



Bei einem exo-Angriff auf die vom Cyclopropanring abgewandte Seite des Bicyclo(3.1.0)hexensystems überrascht die unterschiedliche, von der Position des Substituenten am Cyclopropankohlenstoff C-6 abhängige Reaktivität der jeweils sich entsprechenden endo- und exo-substituierten Systeme. Offensichtlich muß das bicyclische System im Übergangszustand weitgehend

eingeebnet sein, damit der Substituent an C-6 einen sterischen Einfluß auf die Übergangszustandsgeometrie ausüben kann. Eine Einebnung des bicyclischen Systems verlangt aber, daß im Übergangszustand der Cycloaddition die Cyclopropanbindung C-1-C-5 weitgehend gebrochen ist.

Schema 38



X = O, N-E, S

Die Vorstellung eines späten Übergangszustandes wird auch von dem beobachteten Druckeffekt auf die Cycloaddition von FN und NPMI an Homofuran unterstützt. Die Geschwindigkeitskonstante k_2 der bimolekularen Addition von FN und NPMI (Schema 13, S. 27) bei verschiedenen Drücken wurde jeweils aus der auf den Seiten 50-52 schon erwähnten Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (pseudo-erster Ordnung) von der Konzentration von FN und NPMI berechnet. Bei hohem Druck wurde hierfür nur der Bereich verwendet, in dem diese Abhängigkeit linear war. Die Werte sind in Tab. 18 zusammengestellt.

Tab. 18: Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_2 der Addition von a) FN und b) NPMI an Homofuran 10 bei 70°C (in Aceton- d_6)

a)			b)		
Druck/ bar	$k_2 \cdot 10^6 /$ $l / (mol \cdot s)$	$k_{rel.}$	Druck/ bar	$k_2 \cdot 10^6 /$ $l / (mol \cdot s)$	$k_{rel.}$
1	1.06 ± 0.10	1.0			
250	1.14 ± 0.14	1.1	5	1.81 ± 0.12	1.0
4830	8.68 ± 0.30	8.2	4820	12.86 ± 0.30	7.1
6800	11.04 ± 0.70	10.4	6980	25.75 ± 0.70	14.2
7081	10.92 ± 0.27	10.3			

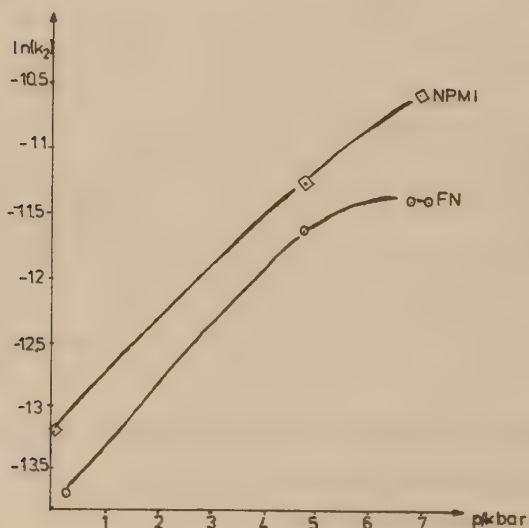
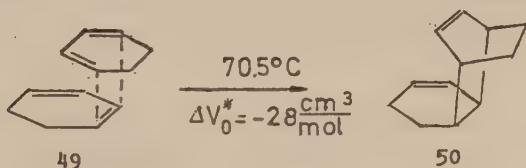


Abb. 23: Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_2 der Addition von FN und NPMI an Homofuran 10 bei 70°C

Die Geschwindigkeit der Cycloaddition von Homofuran mit FN und NPMI wird beim Übergang von Normaldruck auf 7 kbar lediglich um den Faktor von 10 bzw. 14 erhöht. Dieser Effekt, der einem Aktivierungsvolumen von ca. $\Delta V^* = -10 \text{ cm}^3/\text{mol}$ entspricht ^{*)}, ist für eine konzertierte Cycloaddition ungewöhnlich gering. So zeigt beispielsweise die Diels-Alder-Dimerisierung von Cyclohexadien 49 zum endo-(4+2)-Addukt 50 bei 70.5°C für denselben Druckbereich einen Beschleunigungsfaktor von 108 ($\Delta V_0^* = -28 \text{ cm}^3/\text{mol}$) ⁴⁰⁾.

Schema 39



Wir werten den geringen Druckeffekt bei der Reaktion von Homofuran mit FN bzw. NPMI als Indiz dafür, daß die Geschwindigkeit dieser Cycloaddition weitgehend durch die druckunabhängige Cyclopropanringöffnung bestimmt wird. Druckeffekt und der vorher diskutierte Substituenteneffekt sprechen somit übereinstimmend für den in Schema 38 gezeigten "späten" Übergangszustand dieser Cycloaddition. Damit wird auch der Unterschied zu

^{*)} Da die Abhängigkeit der aus Tab. 18 resultierenden $\ln(k_2)$ -Werte vom Druck nicht linear ist (Abb. 23), müßte man zur genaueren Bestimmung der Aktivierungsvolumina ΔV_0^* die Druckabhängigkeit der k_2 -Werte noch im Bereich von 1 bis etwa 3000 bar analysieren.

den in Schema 28 (S. 63) aufgeführten Additionen von PTAD bzw. MeTAD an das carbocyclische Bicyclo(1.1.0)butan- bzw. Bicyclo(2.1.0)pentan-System verständlich. Bei den zuletzt genannten Fällen erfolgt die Addition sicherlich an den noch wenig beeinflussten Cyclopropanring, so daß für die Stereochemie hier, wie in der Literatur ⁷³⁾ diskutiert, die unterschiedliche Elektrophilie auf der endo- und exo-Seite des bicyclischen Systems maßgeblich ist.

7.1. Elektrocyclische Ringöffnung im Homopyrrol- und Homothiophensystem

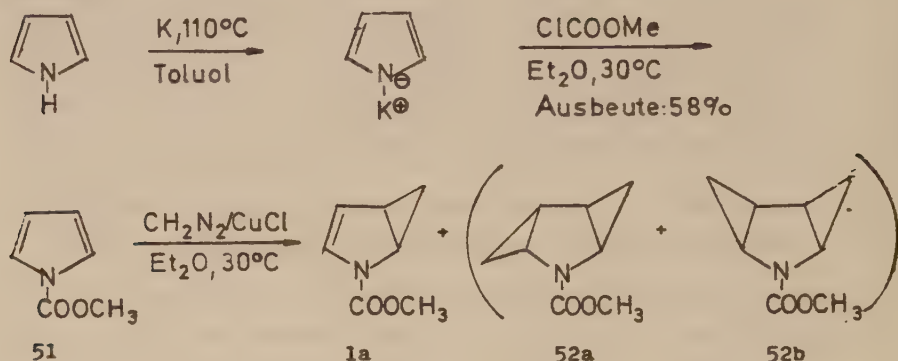
Im Hinblick auf die im letzten Kapitel diskutierten Cycloadditionen war es von erheblichem Interesse zu überprüfen, ob analog zum Homofuransystem auch das Homopyrrol- und Homothiophensystem zu der elektrocyclischen Cyclopropan-Ringöffnung befähigt sind. Bei positivem Resultat sollte eine vergleichende Studie der drei Systeme einen ersten Einblick in die Konjugationsfähigkeit der drei Heteroatom-Substituenten liefern. Wir versuchten daher, optisch aktives Homothiophen 11 und N-carbomethoxy-homopyrrol 1a durch Racematspaltung an Cellulosetriacetat darzustellen, um jeweils deren Racemisierung messen zu können.

Da aus der Literatur ⁴⁸⁾ bekannt ist, daß nur ein am Stickstoff durch elektronenziehende Gruppen substituiertes Pyrrol durch Addition von Methylen einen Zugang zum Homopyrrolsystem ^{*)} ermöglicht, haben wir uns auf das N-carbomethoxy-substituierte System 1a beschränkt. Wir synthetisierten 1a durch Umsetzung von N-carbomethoxypyrrol 51 ^{49c)} mit einer etherischen Diazo-methanlösung in großem Überschuß in Gegenwart von CuCl ^{49b)}. Die Ausbeute an gaschromatographisch reinem 1a, das ¹H-NMR-spektroskopisch zweifelsfrei charakterisiert wurde, betrug nur 7 %; in der Literatur ^{49b)} wird eine Rohausbeute von 39 % angegeben. Die von uns gaschromatographisch beobachteten und

^{*)} Das unsubstituierte Pyrrol liefert aufgrund seines aromatischen Charakters bei der Umsetzung mit Diazoalkanen nur Einschleppungsprodukte ⁴⁸⁾.

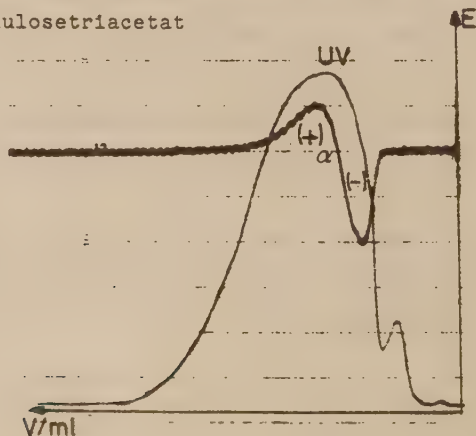
von Fowler ^{49b)} charakterisierten Bisaddukte 52a und 52b wurden nicht isoliert.

Schema 40



Racemischer Homopyrrolester 1a ließ sich durch Mitteldruckchromatographie an mikrokristallinem Cellulosetriacetat mit 95 %igem Ethanol als Laufmittel partiell in seine Enantiomere trennen. Die Detektion des Eluats in der Reihenfolge 1. (-)-1a, 2.(+)-1a erfolgte sowohl UV-spektroskopisch als auch polarimetrisch über entsprechend miteinander verknüpfte Durchflußküvetten.

Abb. 24: Diagramm für die Chromatographie von rac. 1a an Cellulosetriacetat



Das Eluat wurde in drei Fraktionen aufgefangen; die beiden Phasen, in denen sich jeweils angereichertes (-)-1a bzw. (+)-1a befanden, wurden durch Abdestillieren des Ethanol im schwachen Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur eingengt. Mit Hilfe der auf diese Weise konzentrierten Lösung an (-)-1a bestimmten wir die Temperaturabhängigkeit der Racemisierung von (-)-1a im Temperaturbereich von 28-62°C (Tab. 19). Die jeweils durch kontinuierliche Verfolgung der Abnahme des Drehwinkels (s. Abb. 25, S. 94) ermittelten Geschwindigkeitskonstanten lassen sich befriedigend mit folgender Arrhenius-Gleichung beschreiben:

$$k_{\text{rac.}} = 1.94 \cdot 10^{13} \exp ((-24.50 \pm 0.14) \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{s}^{-1}$$

Standardfehler in E_A (Vertrauensgrenze $\sigma = 95 \%$) = ± 0.28 kcal/mol

Korrelationskoeffizient $R = -0.99996$

Für die Aktivierungsparameter *) ergeben sich mit Hilfe der Eyring-Gleichung folgende Werte für $T_M = 44.79^\circ\text{C}$:

$$\Delta H^* = (23.87 \pm 0.14) \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^* = (0.15 \pm 0.45) \text{ cal/(K} \cdot \text{mol)}$$

$$\Delta G^* = 23.82 \text{ kcal/mol}$$

Tab. 19: Geschwindigkeitskonstanten für die Racemisierung von (+)-1a $\rightleftharpoons$ (-)-1a, gemessen in Ethanol

$T/^\circ\text{C}$	$k_{\text{rac.}} \cdot 10^4 \text{s}^{-1}$	R
28.43	0.344 ± 0.000	0.99999
40.72	1.703 ± 0.004	0.9998
51.12	5.932 ± 0.010	0.99995
61.15	18.864 ± 0.062	0.9998

*) Es ist jeweils der aus der Ausgleichsgeraden ermittelte Standardfehler angegeben.

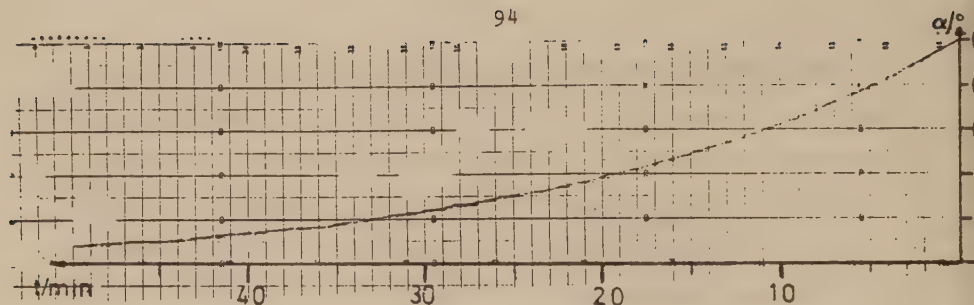
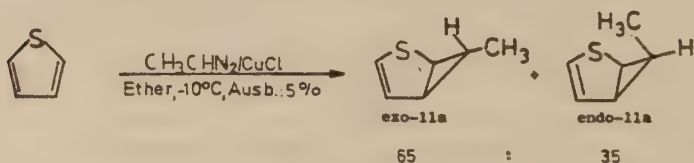


Abb. 25: Abnahme des Drehwinkels in Abhängigkeit von der Zeit für die Epimerisierung von (+)-1a (Ethanol, 61.15°C)

Bei dem Versuch, racemisches Homothiophen 11 durch Chromatographie in seine Antipoden zu trennen, stellten wir fest, daß in diesem Fall anders als im Homofuran 10 und Homopyrrolester 1a selbst eine Antrennung in (+)-11 und (-)-11 unmöglich ist. Als Ausweg bot sich an, die Epimerisierungsbarriere der 6-Methylhomothiophene *exo*-11a und *endo*-11a zu bestimmen.

Das Gemisch der noch unbekannten Verbindungen *exo*-11a und *endo*-11a konnte im Verhältnis 65:35 in einer Ausbeute von nur ca. 5 % bei -10°C durch Cu(I)Cl-katalysierte Umsetzung von Diazoethan mit einem hohen Überschuß an Thiophen isoliert werden (s. S. 85).

Schema 41



Eine Charakterisierung von *exo*-, *endo*-11a kann nur anhand des Gemisches mit Hilfe des ^1H -NMR-Spektrums erfolgen, da eine gaschromatographische Trennung selbst auf Hochleistungs-Glas-

kapillar-Säulen sich als nicht möglich erwies. Im Hauptprodukt ordnen wir der Methylgruppe die *exo*-Position zu, denn diese absorbiert bei tieferem Feld ($\delta = 1.09$ ppm) als die *endo*-Methylgruppe in *endo*-11a ($\delta = 0.79$ ppm). Diese in den 6-Methylhomofuransystemen *exo*-10a und *endo*-10a (s. S. 201) sowie den 6-Methyl-6-methoxymethylhomofuransystemen 40a und 40b (s. S. 212) getroffene Zuordnung wird dadurch bestätigt, daß in *exo*-11a die Kopplungen der Cyclopropanwasserstoffe 1-H ($\delta = 2.58$ ppm) bzw. 5-H ($\delta = 2.16$ ppm) mit 6-H ($\delta = 0.42$ ppm) ($J_{1,6} = J_{5,6} = 3.0 - 3.3$ Hz) erwartungsgemäß infolge ihrer *trans*-Stellung kleiner sind als die der entsprechenden *cis*-ständigen Wasserstoffe (*endo*-11a: 1-H ($\delta = 3.00$ ppm), 5-H ($\delta = 2.58$ ppm), 6-H ($\delta = 0.90$ ppm)).

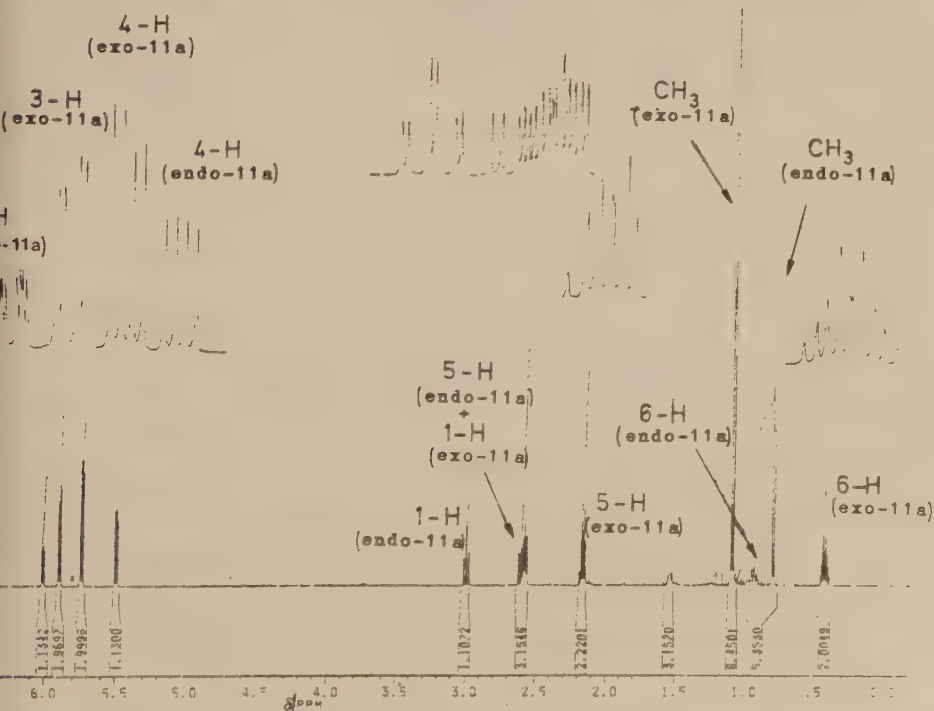
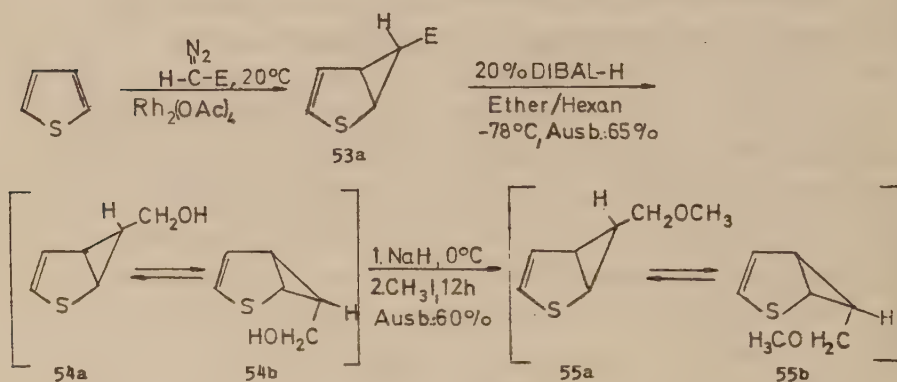


Abb. 26: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von *exo*-11a, *endo*-11a

Da es offenbar nicht gelang, *exo*-11a und *endo*-11a zu trennen, scheiterte auch dieser Weg, die Isomerisierungsbarriere im Homothiophensystem zu bestimmen, so daß wir als nächstes versuchten, ein epimeres Homothiophenderivat gezielt herzustellen.

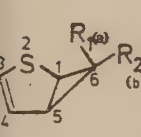
Schema 42



Nach einer Methode von Gillespie ⁴⁷⁾ synthetisierten wir durch Umsetzung von Thiophen mit Diazoessigsäuremethylester in Gegenwart von $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ bei Raumtemperatur in 43 %iger Ausbeute 6-Carbomethoxyhomothiophen 53, das ausschließlich als *exo*-substituierte Verbindung 53a vorlag; die von Schenck ³⁵⁾ angegebene Ausbeute von 23 % bei der photochemischen Carbomethoxy-Carbenaddition an Thiophen wurde somit weit übertroffen. Anhand der für einen Cyclopropanring typischerweise kleinen Kopplung der *trans*-ständigen Protonen 1- bzw. 5- und 6-H konnte die *exo*-Stellung der Methylesterfunktion ^1H -NMR-spektroskopisch zweifelsfrei in Analogie zur Charakterisierung von

exo-11a bewiesen werden ($J_{1,6} = J_{1,5} = 3 \text{ Hz}$). Die Umsetzung von 53 mit DIBAL-H bei -78°C führte in einer Ausbeute von 65 % überraschenderweise zu einem ^1H -NMR-spektroskopisch identifizierten Gemisch von exo- und endo-6-Hydroxymethylhomothiophen 54a und 54b im Verhältnis 3:1, aus dem mit NaH das Alkoholat und anschließend mit Methyljodid in 60 %iger Ausbeute ein Gemisch der epimeren 6-Methoxymethylhomothiophene 55a und 55b im Verhältnis 3:1 hergestellt wurde. Die Strukturzuordnung erfolgte wiederum ^1H -NMR-spektroskopisch, wobei erneut die Kopplungskonstanten Aufschluß über die Stereochemie der Methoxymethylgruppe gaben (vgl. Tab. 20). Die epimeren Methoxymethylverbindungen 55a und 55b ließen sich ebenso wie die entsprechenden 6-Methylhomothiophene nicht trennen. Offensichtlich findet schon während der Synthese der Alkohole 54a und 54b auch unter milden Bedingungen bei 0°C eine schnelle Epimerisierung statt. Lediglich das Esterderivat 53 scheint konfiguratив stabiler zu sein. Denkbar ist aber auch, daß in diesem Fall das Gleichgewicht völlig auf der Seite des exo-Esters 53a liegt.

Tab. 20 : Vergleich der charakteristischen Kopplungskonstanten
(in Hz) im Homothiophen-System

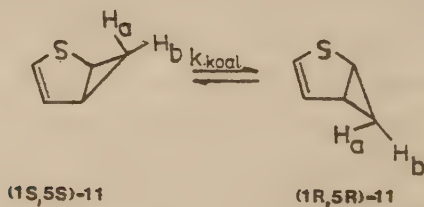
			$J_{1,6a}$	$J_{1,6b}$	$J_{5,6a}$	$J_{5,6b}$
	11	$R_1 = R_2 = \text{H}$	4.0	7.0	4.0	6.0
	exo-11a	$R_1 = \text{H}, R_2 = \text{CH}_3$	3.3		3.0	
	55a	$R_1 = \text{H}, R_2 = \text{CH}_2\text{OCH}_3$	3.6		3.6	
	endo-11a	$R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{H}$		7.4		7.4
	55b	$R_1 = \text{CH}_2\text{OCH}_3, R_2 = \text{H}$		7.2		7.5

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit schneller reversibler Reaktionen bietet sich die temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektroskopie an. Wir haben daher das ^1H -NMR-Spektrum von Homothiophen 11 bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen und stellten dabei in der Tat fest, daß ab einer Temperatur von 80°C die Signale der beiden Protonen 6a- und 6b-H von 11 immer breiter werden, um dann bei der Koaleszenztemperatur von 120°C ineinander zu verschmelzen (s. Abb. 27). Die den olefinischen Wasserstoffen 3- und 4-H zugeordneten Signale zeigen keine derartige Temperaturabhängigkeit.

Mit Hilfe der Näherungsformel $k_{\text{koal.}} = \pi \cdot \delta \nu / \sqrt{2}$ läßt sich die Austauschgeschwindigkeit von 6a- und 6b-H bei der Koaleszenztemperatur von 120°C und damit die Gibbs-Aktivierungsenergie dieses Vorgangs abschätzen. Aus den Resonanzfrequenzen von 6a-H und 6b-H im langsamen Austauschbereich läßt sich $\delta \nu = \nu_{6\text{a-H}} - \nu_{6\text{b-H}} = 92.4 \text{ Hz}$ bestimmen. Daraus berechnet sich bei der Koaleszenztemperatur die Geschwindigkeitskonstante des Austauschprozesses $k(6\text{a-H} \rightarrow 6\text{b-H})$: $k_{\text{koal.}} = 205 \text{ s}^{-1}$

$$\Delta G^\ddagger = 19.04 \text{ kcal/mol}$$

Schema 43



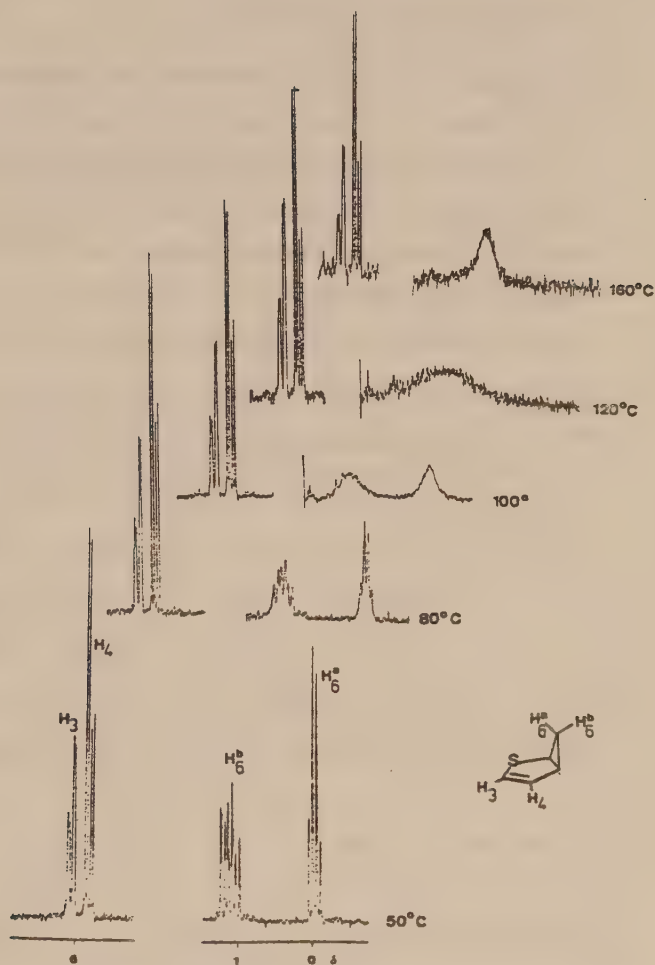


Abb. 27: Temperaturabhängigkeit der 80 MHz-Spektren von Homothiophen 11 (d_6 -DMSO)

7.2. Diskussion der Ergebnisse

In allen drei Systemen - Homofuran 10, Homopyrrolester 1a und Homothiophen 11 - findet eine Epimerisierung statt. Obwohl die Koaleszenzmessung im ^1H -NMR-Spektrum des Homothiophens auch mit dem Bruch einer peripheren Cyclopropanbindung zu vereinbaren wäre, wird die Epimerisierung vermutlich in Analogie zum Homofuran- und Homopyrrolestersystem, 10 und 1a, durch Bruch der zentralen Cyclopropanbindung verursacht.

Tab. 21: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der elektrocyclischen Ringöffnung in Homofuran 10, N-Carbo-methoxyhomopyrrol 1a und Homothiophen 11 bei 120°C

					
		k_1/s^{-1}	k_{rel}	$\Delta G^\ddagger$	Methode
X = O:	10	$6.50 \cdot 10^{-3}$ a)	1	27.1	Racemisierung von optisch aktivem 10
X = N-E:	1a	0.468 a)	72	23.8	Racemisierung von optisch aktivem 1a
X = S:	11	410 b)	63077	18.5	dynamische ^1H -NMR

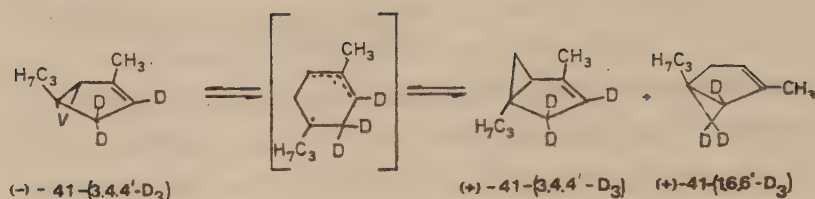
a) berechnet aus der Arrhenius-Gleichung $k_1 = k_{\text{rac.}} = 3.73 \cdot 10^{13} \exp(-28.35 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}$ bzw. $1.94 \cdot 10^{13} \exp(-24.50 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}$

b) $k_1 = 2 \cdot k_{\text{koal.}}$

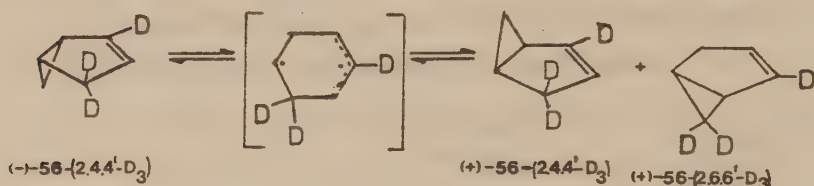
Bei der Epimerisierung im Homofuransystem hatten wir bereits gesehen, daß Polarität des Lösungsmittels sowie Druck keinen signifikanten Effekt auf die Geschwindigkeit der Ringöffnung ausüben. Wie der Vergleich in Tab. 21 zeigt, hat aber das Heteroatom einen überraschend großen Einfluß auf diese Geschwindigkeit. Aus den bekannten Arrhenius-Gleichungen der Ringöffnung von 10 und 1a kann man extrapolieren, daß bei 120°C (Koaleszenztemperatur der dynamischen ^1H -NMR-Messung von 11) die Ringöffnung im Homothiophen 11 rund 63000 mal schneller erfolgt als im Homofuransystem 10. Setzt man vergleichbare Arrhenius-Faktoren voraus, so beträgt der entsprechende Unterschied in den Aktivierungsenergien 8.6 kcal/mol. Ohne Kenntnis der Bildungsenthalpie der Grundzustände läßt sich aber nicht entscheiden, inwieweit dieser Unterschied der Aktivierungsbarrieren auf Übergangszustands- und/oder Grundzustandseffekte zurückzuführen ist.

Die Aktivierungsbarrieren der Ringöffnung in den hier beschriebenen heterocyclischen Systemen 10, 1a und 11 sind deutlich niedriger als die in entsprechenden carbocyclischen Systemen. Dies zeigt der Vergleich mit den in Schema 44 aufgeführten Aktivierungsparametern der Racemisierung sowohl von optisch aktivem Δ^3 -Thujen 41³⁸⁾ als auch des Deuterium-markierten Bicyclo(3.1.0)hex-2-en-Stammsystems 56⁶²⁾.

Schema 44



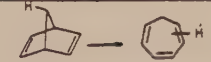
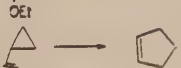
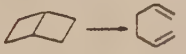
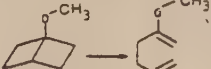
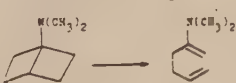
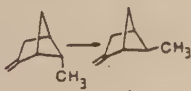
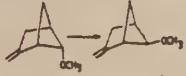
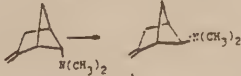
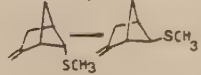
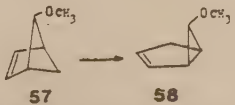
$$k_{\text{rac.}} = 2.14 \cdot 10^{14} (\exp(-(43.41 \pm 0.54) \text{ kcal mol}^{-1} / RT)) \text{ s}^{-1}$$



$$k_{\text{rac.}} = 2.83 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} (T = 317.4 \text{ } ^\circ\text{C})$$

Aufgrund der niedrigen Aktivierungsbarrieren ist man geneigt, die Ringöffnung in den heterocyclischen Systemen unter Beteiligung eines freien Elektronenpaares am Heteroatom als orbital-symmetrie-kontrollierte ($\pi^2 + \sigma^2 + \psi^2$)-Prozesse zu formulieren. Wie Tab. 21 zeigt, üben Ether-, Amino- und Thioetherfunktion sehr unterschiedliche Effekte auf die Umlagerungsgeschwindigkeit gespannter Drei- und Vierringverbindung aus. Dabei können diese Effekte sowohl bei konzertierten (z. B. 57 $\rightarrow$ 58) als auch bei diradikalisch formulierten Prozessen 59 $\rightarrow$ 60) sehr groß sein. Aus den hier vorliegenden thermodynamischen Daten ist es daher nicht möglich, die Dissoziationsenergie der Cyclopropanbindung in 10, 1a oder 11 abzuschätzen und damit eine Auskunft über die Resonanzenergie der Übergangszustände zu gewinnen.

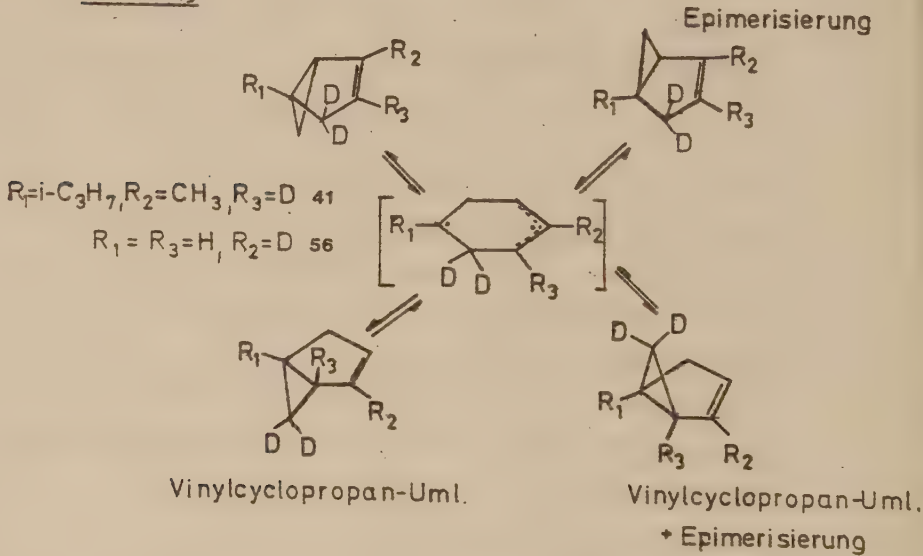
Tab. 22: Abhängigkeit der Umlagerungsgeschwindigkeit unterschiedlicher Systeme von der Substitution

	$E_a/\text{kcal mol}^{-1}$	$\log A$	Lit.
	50.6	14.70	76
	35.6	13.60	58
	40.4	14.26	59
	37.4	14.66	59
	49.1	13.60	50
	38.7	12.52	60
	31.2	10.60	79
	36.8	13.72	61
	37.2	14.33	51
	31.2	12.54	51
	41.6	14.08	52
	39.7	13.73	53
	37.9	14.47	54
	35.1	13.31	55
	35.2	13.95	56
	25.1	13.68	57

8.1. Konkurrenz zwischen zentralem und peripherem Bindungsbruch
im Homofuran-, Homopyrrol- und Homothiophensystem

Es ist bekannt, daß in den carbocyclischen Bicyclo(3.1.0)hexensystemen eine mit vergleichbarer Geschwindigkeit zur Epimerisierung konkurrierende, im Stammsystem entartete Vinylcyclopropan-Umlagerung stattfindet, die im Thujen 41³⁸⁾ sowie im Stammsystem 56⁶²⁾ durch spezifische Deuteriummarkierung beobachtet werden konnte (vgl. Schema 44 und 45).

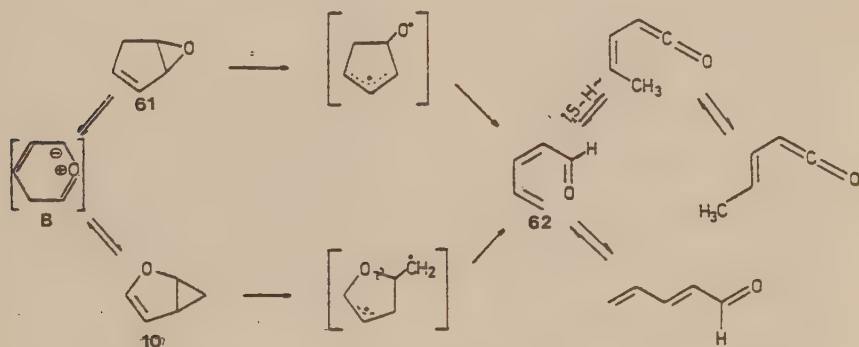
Schema 45



Bei heterocyclischen Bicyclo(3.1.0)hexensystemen lässt sich unter Normalbedingungen die entsprechende Vinylcyclopropan-Umlagerung nicht beobachten. Wir ¹⁹⁾ konnten zeigen, daß sich Homofuran 10 bei Temperaturen oberhalb 200°C irreversibel zum offenkettigen cis-Penta-2.4-dienal 62 umlagert, das dann noch unter den Reaktionsbedingungen Folgereaktionen eingeht (Schema 46). Wie die Untersuchungen von Schiess und Mitarbeiter aus dem Jahre 1970 ⁷⁸⁾ zeigen, findet in dem zum Homofuran 10 isomeren Cyclopentenoxid 61 bei gleichen Temperaturen ebenfalls eine Umlagerung zu 62 statt.

Erst bei der Thermolyse von 10 und 61 im Stoßrohr (bei 700°C und einer Kontaktzeit von 1.2 msec) beobachteten wir ¹⁹⁾ neben den erwähnten Produkten zu einem geringen Ausmaß (<1 bzw. 4 %) die wechselseitige Umlagerung $10 \rightleftharpoons 61$.

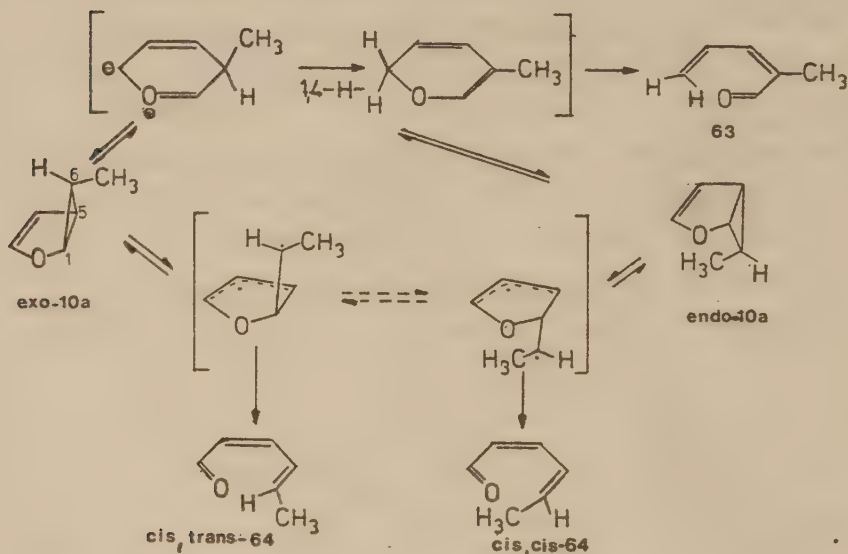
Schema 46



Im Fall der Thermolyse des Gleichgewichtsgemisches der epimeren 6-Methylhomofurane *exo*-10a und *endo*-10a konnten Chuche und Mitarbeiter ²⁹⁾ zeigen, daß zu nur 15 % der offenkettige

Aldehyd 63 entsteht, der durch Bruch der zentralen Cyclopropanbindung C-1-C-5 im Homofuransystem zu erklären ist. Die Hauptprodukte, nämlich die Aldehyde *cis*, *trans*-64 und *cis*-, *cis*-64, sind offensichtlich über den Bruch der peripheren Bindung C-5-C-6 gebildet worden.

Schema 47



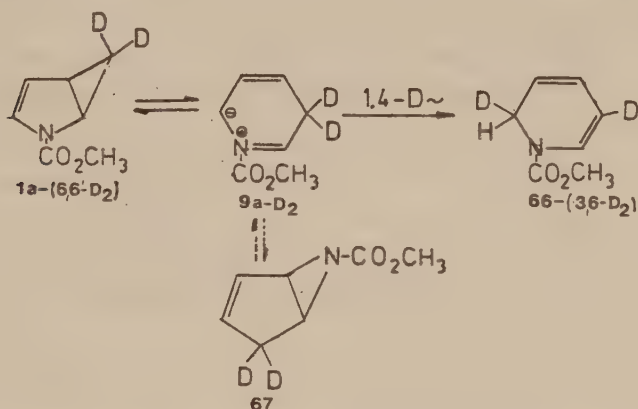
In gleicher Weise reagiert auch der Homofuranester 65. Hier beobachtete Schenck 35) nur das Produkt der peripheren Ringöffnung.

Schema 48



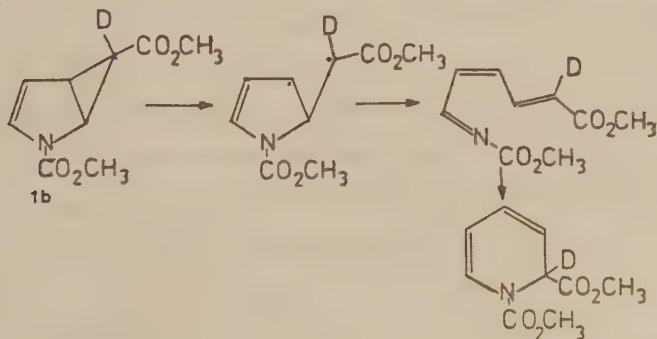
Im Fall des Homopyrrolsystems zeigten Fowler und Mitarbeiter ^{49b)}, daß auch hier keine Vinylcyclopropan-Umlagerung stattfindet. Bei der Thermolyse von 1a bei 285°C in der Gasphase konnten sie anhand Deuterium-markierten Materials zeigen, daß 1a über den internen Cyclopropanbindungsbruch zum 2-Azacyclohexadien 66 öffnet. Die wechselseitige Umlagerung 1a $\rightleftharpoons$ 67 wurde nicht beobachtet.

Schema 49:



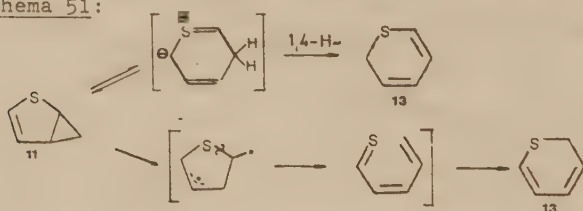
Im Fall der Thermolyse des N-,exo-6-carbomethoxyhomopyrrolidienesters 1b wiesen Fowler und Mitarbeiter ^{49b)} das Produkt eines externen Cyclopropanbindungsbruchs nach.

Schema 50:



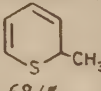
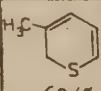
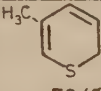
Entsprechende Untersuchungen am Homothiophen 11 standen noch aus. Bei der Thermolyse im Strömungssystem zwischen 500 und 600°C konnten wir eine Vinylcyclopropan-Umlagerung zum entsprechenden Episulfid bzw. seinen Folgeprodukten, Cyclopentadien und Schwefel, nicht beobachten; stattdessen identifizierten wir neben 10 % nicht charakterisierten Nebenprodukten fast ausschließlich 2H-Thiopyran 13, das über die beiden in Schema 51 dargestellten möglichen Wege erklärt werden kann.

Schema 51:



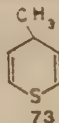
Die Thermolyse von *exo*-, *endo*-6-Methylhomothiophen *exo*-, *endo*-11a im Strömungssystem (450–600°C, s. Tab. 23 und 52) gab uns Aufschluß über den Mechanismus.

Tab. 23: Produktverteilung bei der Thermolyse von *exo*-, *endo*-11a im Strömungssystem *)

T/°C	p/Torr	<i>exo</i> -, <i>endo</i> -11a/%		X_1 /%**)		
			68/%		69/%	70/%
500	0.1	33.1	51.4	3.1	0.7	11.7
500	1	0	81.8	7.2	1.4	9.6
550	1	0	66.6	23.8	0	9.6
600	1	0	67.1	32.9	0	0

*) Angegeben wird nur die gaschromatographisch ermittelte Produktanalyse; die Produktausbeute ist nicht bestimmt worden.

**) Wir vermuten, daß es sich hierbei um 73 handelt.



Bei 500°C und einem Druck von 0.1 Torr (s. Tab. 23) beobachteten wir bei einem gaschromatographisch ermittelten Umsatz von 67 % als Hauptprodukt 2-Methyl-2H-Thiopyran 68, das offensichtlich durch Bruch der peripheren Bindung C-5-C-6 gebildet worden ist (s. Schema 52). Die Strukturzuordnung erfolgte anhand des ^1H -NMR-spektroskopisch untersuchten Thermolysegemisches *) durch Vergleich mit den aus der Literatur ⁶⁵⁾ bekannten ^1H -NMR-Daten von 68; charakteristisch für 68 ist das erwartungsgemäß beobachtete Dublett für die Methylgruppe ($\delta = 1.29$ ppm, $J_{\text{CH}_3,2\text{H}} = 7.2$ Hz). Die Struktur des bei 550 und 600°C beobachteten Nebenprodukts mit einem Anteil von ca. 30 % ließ sich anhand des Gemisch- ^1H -NMR-Spektrums nicht eindeutig zuordnen; vermutlich handelt es sich hierbei um 73. Im Fall von 69 und 70 beruht die Charakterisierung auf dem Vergleich mit den bei der Thermolyse in Lösung gebildeten Produkten. Hierbei entstanden sowohl in Chloroform (90°C) als auch in Benzol (230°C) 69 als Haupt- und 70 als Nebenprodukt. Auch hier erfolgte die Strukturzuordnung wiederum lediglich anhand der ^1H -NMR-Daten des Thermolysegemisches *); weiterhin glauben wir eine Bestätigung für die Strukturen 69 und 70 dadurch zu haben, daß wir nach Umsetzung des Thermolysats mit NPMI ^1H -NMR-spektroskopisch im nicht weiter aufgetrennten Gemisch die endo-Diels-Alder-Addukte von NPMI mit 69 und 70 beobachten konnten.

*) Aufgrund der Polymerisationsfreudigkeit der Thiopyrane versagte die Gaschromatographie zur Trennung der Produkte.

Tab. 24: Produktanalyse bei der Thermolyse von *exo*-, *endo*-11a
in CDCl_3 und Benzol *)

						
T/°C	Lösungsm.	69/%	70/%	68/%	X_2 /%**)	Methode
90	CDCl_3	71.9	21.2	0	7.0	GC
90	CDCl_3	72.4	20.2	0	7.4	NMR
230	C_6D_6	62.7	20.1	7.2	10.0	GC

*) Angegeben wird nur die gaschromatographisch ermittelte Produktanalyse; die Produktausbeute ist nicht bestimmt worden.

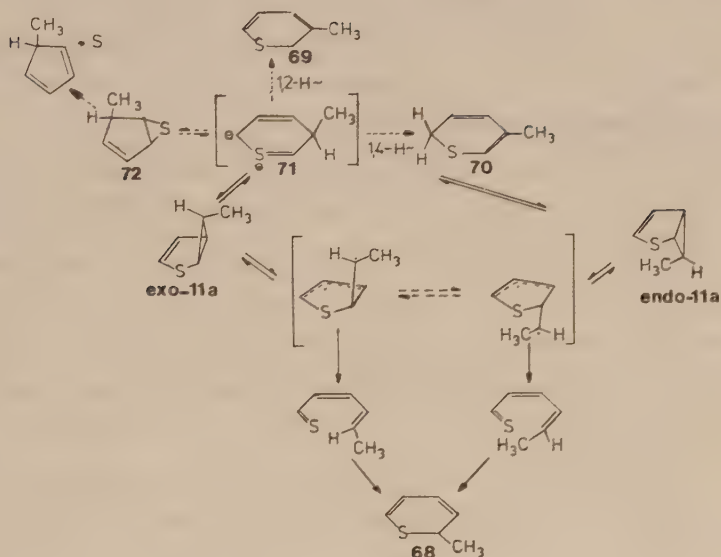
**) X_2 ist nicht identifiziert worden.

Vermutlich werden 69 und 70 sowohl in Chloroform als auch in Benzol säurekatalysiert gebildet. Eventuell läßt sich das im Strömungssystem beobachtete Thiopyran 70 über einen 1.4-H-shift in der Zwischenstufe 71 (s. Schema 52, S. 111) erklären; dies entspräche der von Fowler ^{49b)} beobachteten Bildung des 2-Azacyclohexadiens 66 bei der Gasphasethermolyse des Homopyrrolesters 1a (s. S. 107). Hierfür machte Fowler einen 1.4-H-shift in der Zwischenstufe 9a verantwortlich; dieser entspricht einer 1.5-H-Verschiebung im entsprechenden Carbocyclus und ist damit symmetrier erlaubt. Um den Mechanismus zur Bildung der Thiopyrane ausgehend von *exo*-, *endo*-11a zu klären, sind weitere Untersuchungen der thermischen Eigenschaften von *exo*-, *endo*-11a in der Gasphase unter völlig katalysefreien Bedingungen notwendig.

Eine Vinylcyclopropan-Umlagerung *exo*-, *endo*-11a $\rightarrow$ 72 konnten wir hier genausowenig wie im Fall der Thermolyse von Homothio-

phen 11 beobachten.

Schema 52:



Festzuhalten bleibt, daß durch die Thermolyse von leicht zugänglichen Homothiophenderivaten Thiopyrane entstehen, deren Synthese sonst nur über thermische Umlagerung von schwer herstellbaren Propargylvinylsulfiden ⁶⁵⁻⁶⁸) möglich ist.

8.2. Diskussion der Ergebnisse

Offensichtlich wird die vom carbocyclischen Bicyclo(3.1.0)hex-3-en bekannte Vinylcyclopropanumlagerung in den entsprechenden Schwefel-, Sauerstoff- und Stickstoff-substituier-

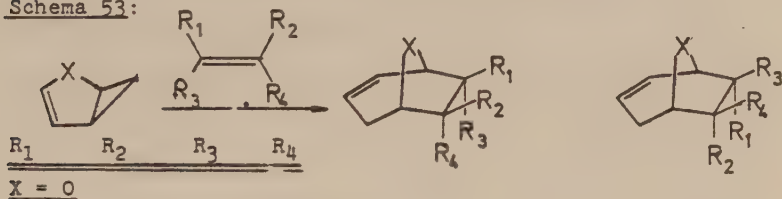
ten Heterocyclen nicht beobachtet. Dies läßt sich damit erklären, daß, anders als die entsprechenden diradikalisch verlaufenden Umlagerungen im Carbocyclus, die disrotatorischen Ringöffnungs- und Ringschlußprozesse des Epoxids, Episulfids und Aziridins in den hier vorgestellten Systemen orbitalsymmetrie-verboden sind. Dagegen sollten diese Prozesse nach den Woodward-Hoffmann-Regeln photochemisch erlaubt sein. Wir versuchten daher, im Homofuransystem **10** den Ringschluß zum Epoxid **61** bei Temperaturen zwischen 70°C und 90°C photochemisch zu bewirken. Bei 70°C hat die aus den auf S. 38 angegebenen Aktivierungsparametern extrapolierte Ringöffnung (+)-**10**→**B** eine Halbwertszeit von sechs Stunden. Die von uns bei 254 nm und 300 nm im Quarzschacht durchgeführten Photolysen zwischen 70°C und 90°C von Homofuran **10** in Dodecan und Acetonitril (s. S. 247) führten selbst nach mehrstündigem Bestrahlen nicht zum gewünschten Epoxid **61**, was sich gaschromatographisch zeigen ließ.

Auch im Homothiophensystem **11** bzw. **exo-,endo-11a** konnten wir photochemisch keine Isomerisierung zum entsprechenden Episulfid bzw. zu seinen Folgeprodukten, einem Cyclopentadien-Derivat und Schwefel, beobachten. Hier hätte man am ehesten eine Vinylcyclopropanumlagerung aufgrund des damit verbundenen Verlusts an Ringspannung von 27.6 kcal/mol im Cyclopropanring auf 17.7 kcal/mol im Episulfid erwartet. Dagegen sind die Spannungsenergien im Oxiranring ($E_s = 26.9$ kcal/mol) und im Aziridinring ($E_s = 27.7$ kcal/mol) der des Cyclopropanrings sehr ähnlich. Hier bedarf es sicherlich noch eingehenderer Untersuchungen.

9. Zusammenfassung

Wir erhielten ausgehend von Homofuran 10 und Homothiophen 11 durch Umsetzung mit den in Schema 53 aufgeführten Olefinen die entsprechenden (4+2)- bzw. (2+2)-Cycloaddukte.

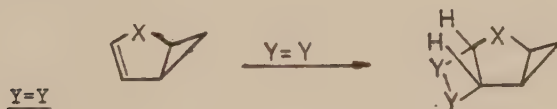
Schema 53:



$\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{C}=\text{O}$ Ph	H	H	14a	14b
CN H	H	CN	15a	15b
CN CN	H	H	16a	16b
CN CN	CN	CN	18	

$\text{X} = \text{S}$

$\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{C}=\text{O}$ Ph	H	H	25	
CN H	H	CN	27a	27b
CN CN	CN	CN	29	



$\text{X} = \text{O}$

$(\text{CN})_2=(\text{CN})_2$	19
$\text{E}-\text{N}=\text{N}-\text{E}$	24b
$\text{O}=\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}=\text{O}$ Ph	23

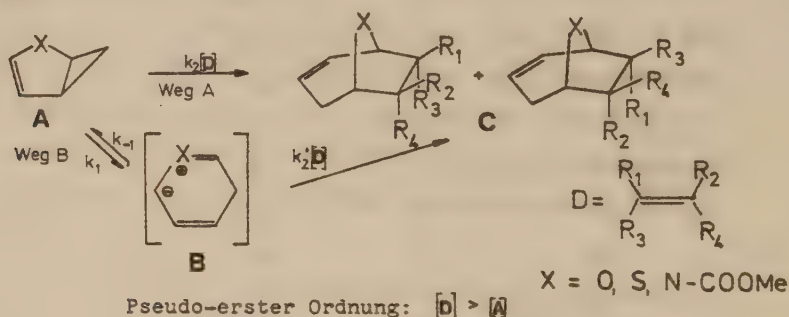
$^1\text{O}_2$	21
----------------	----

$\text{X} = \text{S}$

$(\text{CN})_2=(\text{CN})_2$	30
-------------------------------	----

Während die (2+2)-Cycloadditionen vermutlich über dipolare Zwischenstufen ablaufen, kann man aufgrund der beobachteten Stereospezifität bei den (4+2)-Cycloadditionen langlebige Intermediärprodukte ausschließen. Ziel der Arbeit war es, zu untersuchen, ob die (4+2)-Cycloaddukte durch einen direkten Angriff des Olefins an 10 bzw. 11 im Sinne einer (4+2)-Homo-Diels-Alder-Reaktion oder durch eine 1,3-dipolare Cycloaddition an die bei einer reversiblen electrocyclischen Ringöffnung gebildeten Zwischenstufe B entstehen.

Schema 54



Weg A: $k_{\text{obs.}} = k_2 \cdot [D]$

Weg B: $k_{\text{obs.}} = \frac{k_1 \cdot k_2' \cdot [D]}{k_{-1} + k_2' \cdot [D]}$

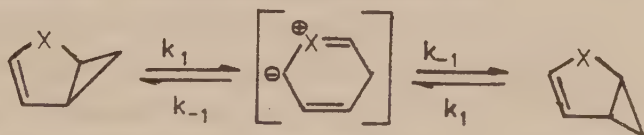
$k_{\text{obs.}} = (k_1 \cdot k_2' / k_{-1}) \cdot [D] \quad \text{wenn } k_{-1} > k_2' \cdot [D]$

$k_{\text{obs.}} \sim k_1 \quad \text{wenn } k_{-1} < k_2' \cdot [D]$

Wir haben daher die Reaktion von 10 mit FN und NPMI in Abhängigkeit von der Abfängerkonzentration bei 70°C und Normaldruck untersucht und dabei festgestellt, daß die beobachtete Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{obs.}}$ linear proportional der Konzentration an FN bzw. NPMI ist, so daß noch keine Entschei-

dung zwischen Weg A oder B getroffen werden konnte.

Um festzustellen, ob überhaupt die Zwischenstufe B an der Reaktion beteiligt sein kann, haben wir die Geschwindigkeit k_1 der electrocyclischen Ringöffnung im Homofuransystem und vergleichend dazu die im Homopyrrolester- und Homothiophensystem 1a und 11 gemessen. Dies gelang uns im Fall von 10 und 1a durch Bestimmung der Racemisierungsgeschwindigkeit $k_{rac.} = k_1$ von optisch aktivem 10 und 1a, die beide durch Racematspaltung von 10 und 1a an optisch aktivem Cellulosetriacetat gewonnen wurden. Die sehr schnell verlaufende electrocyclische Ringöffnung im Homothiophensystem 11 wurde mit Hilfe der temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt.



$$X = O: 10 \quad k_1 = 3.73 \cdot 10^{13} \exp(-(28.35 \pm 0.08) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ s}^{-1}$$

$$X = \text{N-Et}: 1a \quad k_1 = 1.94 \cdot 10^{13} \exp(-(24.50 \pm 0.14) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ s}^{-1}$$

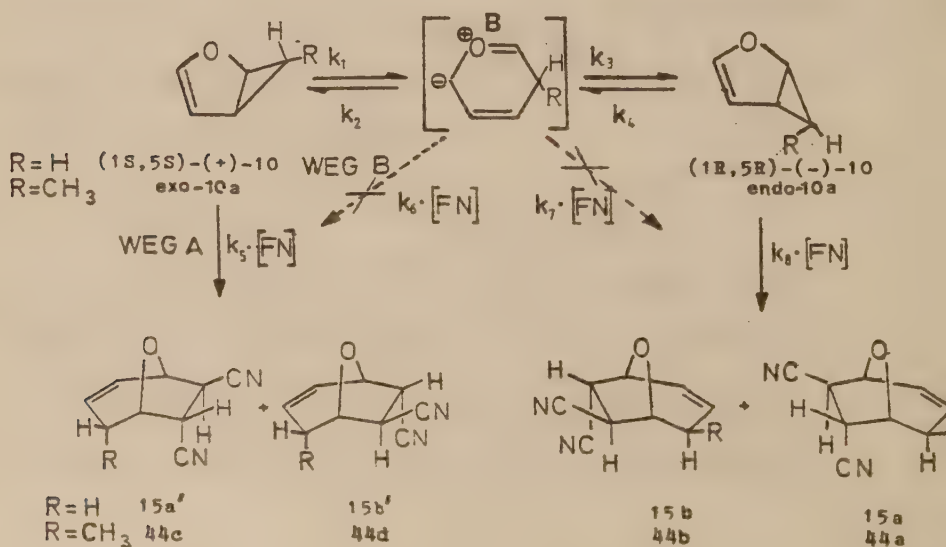
$$X = S: 11 \quad k_1 = 2 \cdot k_{\text{koal.}} = 410 \text{ s}^{-1}, \Delta G^* = 18.5 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Im Homofuransystem stellten wir zudem eine sehr geringe Abhängigkeit der Racemisierungsgeschwindigkeit vom Lösungsmittel und Druck fest.

Aufgrund der vorliegenden kinetischen Daten für die Racemisierung von optisch aktivem Homofuran konnten wir feststellen, daß anders als die schon bei Raumtemperatur ablaufende Reaktion von 10 mit TCNE die Umsetzung von 10 mit FN und NPMI noch um den Faktor 13.3 (im Fall von FN = 2.37 Mol/l) bzw. 7.9 (im Fall von NPMI = ca. 2.5 Mol/l) langsamer als die Geschwindigkeitskonstante k_1 der electrocyclischen Ring-

öffnung ist. Wir erhöhten daher durch Druck bis 7000 bar die Geschwindigkeit des bimolekularen Schrittes der Adduktbildung; es sollte dann eine Entscheidung zwischen Weg A und B möglich sein, da offenbar die Geschwindigkeit der electrocyclicen Ringöffnung durch Druck nur wenig beeinflußt wird. Wir beobachteten bei hohen Konzentrationen sowohl an FN (>2 M bei 7 kbar) als auch an NPMI (>1.2 M bei 4.8 kbar) ein Abknicken der Graphen $k_{\text{obs.}} = f(\text{FN})$ bzw. $k_{\text{obs.}} = f(\text{NPMI})$. Allerdings stellte sich in beiden Fällen anhand von Drucksichtzellenexperimenten heraus, daß sowohl die Löslichkeit von FN als auch die von NPMI enorm druckabhängig und bei den genannten Konzentrationen die Lösungen bereits gesättigt sind. Entscheidende Informationen über den Reaktionsverlauf erhielten wir erst nach Umsetzung von optisch aktivem Homofuran 10 und *exo*-, *endo*-6-Methylhomofuran *exo*-, *endo*-10a mit FN.

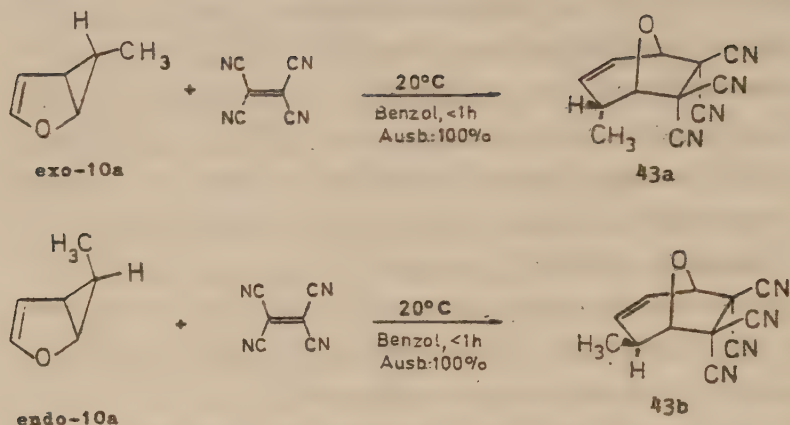
Schema 55:



Während ausgehend von optisch aktivem Homofuran 10 im Fall von Weg B immer racemische Produkte zu erwarten sind, sollte man im Fall von Weg A optisch aktive Produkte bekommen, unter der Annahme, daß die direkte Addition von FN an die *exo*- und *endo*-Seite von Homofuran 10 unterschiedlich schnell abläuft und die Geschwindigkeit der Addition vergleichbar mit der der Racemisierung ist. Da offenbar dieses Problem nur bei hohem Druck zu lösen ist, setzten wir optisch aktives Homofuran 10 (e.e. = 21.4 %) mit einer eingewogenen 4 M FN-Lösung bei 7 kbar und 70°C um und isolierten 15a mit einem Enantiomerenüberschuß von (14±2) % sowie überschüssiges Homofuran mit einem e.e. von 10.9 %. Anhand der parallel durchgeführten Thermolysen von 10 mit und ohne Gegenwart einer 4 M FN-Lösung stellten wir fest, daß die Zugabe von FN keinen Einfluß auf die Racemisierungsgeschwindigkeit von 10 hat, was prinzipiell nur mit Weg A vereinbar ist. In einer Simulation des Weges A nach Runge-Kutta erhielten wir eine befriedigende Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Enantiomerenüberschüsse des reisolierten optisch aktiven Homofurans 10 und des Adduktes 15a, was im Fall der Simulation des Weges B nicht möglich war.

Die im Fall der Reaktion von optisch aktivem Homofuran mit FN gefundenen Ergebnisse ließen sich anhand der Umsetzung von *exo*-, *endo*-10a mit TCNE, FN und NPMI untermauern. Wir stellten fest, daß die Reaktionen von *exo*-10a und *endo*-10a mit TCNE schon bei Raumtemperatur ablaufen, und zwar jeweils durch *exo*-seitigen Angriff auf das Homofuransystem. *exo*-10a reagierte ausschließlich zu 43a, während *endo*-10a nur 43b lieferte.

Schema 56



Dagegen ließ die Beobachtung, daß die Reaktion von **endo-10a** mit FN bei 70°C und Normaldruck mit einem Anteil von 95 % am Gesamtumsatz **44a** und **44b** lieferte, keine Aussage über die Additionsrichtung zu, da der bimolekularen Reaktion die schnellere **exo-endo-Epimerisierung** vorgelagert ist.

Erst durch Anwendung von hohem Druck erhielten wir eine Information über den Reaktionsverlauf, da dann die Cycloaddition ähnlich schnell abläuft wie die **exo-endo-Isomerisierung**, die, wie wir zeigen konnten, nur geringfügig druckabhängig ist. Während im Fall der Reaktion von **endo-10a** mit FN bei 7000 bar nur **44a** und **44b** gebildet wurden, lieferte die gleiche Reaktion ausgehend von **exo-10a** zusätzlich mit einem Anteil von 34.9 % am Gesamtumsatz die Addukte **44c** und **44d**. Zu einem entsprechenden Resultat kamen wir bei den Reaktionen von **exo-10a** und **endo-10a** mit NPMI bei 7000 bar.

Die beobachteten unterschiedlichen Produktverhältnisse las-

sen sich nur mit einer direkten Addition des Olefins an das Homofuransystem erklären. Die Addition von FN und NPMI erfolgt analog zu der von TCNE mit hoher Selektivität von der dem Cyclopropanring abgewandten exo-Seite des Homofuransystems. Weg A ließ sich wiederum befriedigend nach Runge-Kutta simulieren unter der Annahme, daß k_8 ca. 14 mal schneller als k_5 ist (s. Schema 55). Offenbar reagiert das endo-Isomer **endo-10a** sehr viel schneller ab als **exo-10a**.

Diese bei einem exo-Angriff erstaunliche Abhängigkeit der Reaktivität der jeweils sich entsprechenden endo- und exo-substituierten Systeme von der Position des Substituenten am Cyclopropankohlenstoff C-6 kann nur damit erklärt werden, daß im Übergangszustand die Cyclopropanbindung C-1-C-5 weitgehend gebrochen und das bicyclische System weitgehend eingeebnet ist. Nur dann kann der Substituent einen derartigen sterischen Einfluß ausüben. Die Vorstellung eines späten Übergangszustandes wird auch von dem im Fall der Reaktion von 10 mit FN beobachteten geringen Druckeffekt mit einem Aktivierungsvolumen von $\Delta V^* \approx -10 \text{ cm}^3/\text{mol}$ gestützt.

10. Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen

Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

^1H -NMR-Spektren: Hochauflösungs-Kernresonanz-Spektrometer Varian
T 60, Varian EM 360, Bruker AM 400, Bruker WP
250

^{13}C -NMR: Bruker AM 400, Bruker WP 250

Infrarot-Spektren: Perkin-Elmer Infrarot-Gitter-Spektrometer 681

Massenspektren CH-5 MAT Varian

Drehwertmessungen: Polarimeter Perkin Elmer P 241 LC

Die gaschromatographischen Analysen wurden durchgeführt an

Perkin-Elmer F22: Säule A: OV 101 Glaskap. 41m, N_2 -Strö-

mungsdruck: 1.3 ml/min, Teilungsverh.: 1/100;

Säule B: Marlophen 814 Glaskap. 42 m, 0.6-0.8 ml/min; 1:120

Zur präparativen Trennung wurde der Gaschromatograph Varian-
Aerograph 90-P benutzt. Als Trägergas diente Helium (60-100
ml/min).

Säule C: 2 m DEGS, 20 % ; Säule D: 1 m SE 30, 15 %; Säule E:

2 m DC 200, 10 %; Säule F: 2.5 m Carbowax, 20 %; Säule G: 2 m

Apiezon, 10 % ; Säule H: 2 m SE 30, 20 %; Säule I: 3 m Apiezon,

20 %; Säule J: 3m DC 200, 20 %; Säule K: 2 m Carbowax, 20 %;

Säule L: 2 m XE 60, 20 %; Säule M: 1 m Carbowax, 10 %;

jeweils auf Chromosorb P, 60/80 mesh

Die hochdruckflüssigkeitschromatographische (HPLC)-Analyse
erfolgte mit einer Einheit aus:

a) Pumpe

b) Gradientenmischer: Waters-Solvent-delivery-system, Modell
6000 A mit Waters-Einspritzsystem U6K bzw. SP8700 solvent

delivery system von Spectra Physics

7120 Rheodyne-Schleifen-Injector mit 10 μ l Schleife

c) UV-Detektor; DuPont-UV-Spectrophotometer mit variabler Wellenlänge

d) RI-Detektor: ERC-7510, Erma.Optical works, LTD.

Säule A: 25 cm Spherisorb 3 μ m, Bischoff (ID: 4.6 mm)

+ 3 cm Spherisorb 3 μ m, Knauer K 3 (ID: 4.0 mm)

Säule B: 25 cm Spherisorb 3 μ m, Knauer Kieselgel (ID: 4.0 mm)

+ 3 cm Knauer Vorsäule

Für die präparative hochdruckflüssigkeitschromatographische Trennung wurde ein DuPont-Präp.-Liquidchromatograph 830 verwendet mit DuPont-Pumpe und Einspritzsystem.

a) UV-Detektor: DuPont-UV-Spectrophotometer mit variabler Wellenlänge (modif. Durchflußzelle)

b) RI-Detektor: Waters Meßtechnik GmbH, Differential-Refraktometer R 401

c) Säule C: Polygosil 7 μ m; 25 cm; ID: 16.8 mm (Macherey-Nagel)

d) Säule D: Kieselgel Zorbax 7 μ m; 25 cm; ID: 22 mm (DuPont)

Die flüssigkeitschromatographischen Trennungen erfolgten auf gepackten Säulen, die mit einer Duramat-Dosiereinrichtung verbunden waren (Schleife aus PVC-Schlauch, ID = 1 mm).

a) Pumpe: Pro-Minent electronic, Typ 1001SC

b) UV-Detektor: Uvicord 4701A (254 nm, Fa. LKB)

c) Probensammler: Ultrarac- Fraktionssammler 7000 (Fa. LKB)

d) Trägermaterial: Kieselgel 60, 70 - 230 bzw. 40 - 70 μ m, Florisil 200 - 300 mesh

Laufmittel und Durchflußmenge sind jeweils im Text angegeben.

Flüssigkeitschromatographische Racematspaltungen erfolgten

zunächst an einer von uns selbst gefüllten Säule mit selbst hergestelltem optisch aktivem Cellulosetriacetat (L: 31 cm, äußerer Durchmesser: 28 mm), die mit einer Duramat-Dosiereinrichtung (Schleife aus PVC-Schlauch, ID = 1 mm, Aufgabevol.: 5 ml) verbunden war. Als Laufmittel diente jedesmal 96 %iger Ethanol; gearbeitet wurde bei Drücken von 2.5-3 bar, wobei die Durchflußgeschwindigkeit 0.6 ml/min betrug. Die Detektion der eluierten Substanz erfolgte sowohl UV-spektroskopisch bzw. anhand eines RI-Detektors als auch polarimetrisch über eine verbundene Durchflußküvette (80 μ l Volumen)

Pumpe: cfG Duramat

UV-Detektor: DuPont-UV-Spectrophotometer mit variabler Wellenlänge

Weiterhin benutzten wir eine analytische Cellulosetriacetat-Säule (L: 25 cm; ID: 0.4 cm) sowie eine semipräparative Säule (L: 25 cm, ID: 1 cm), jeweils von Macherey-Nagel; hierbei stand uns das HPLC-Einspritzsystem zur Verfügung.

Die Lösungsthermolysen wurden in abgeschmolzenen Ampullen durchgeführt unter Verwendung eines Lauda-Ölbad-Thermostaten, der mit der elektronischen Regeleinheit der Fa. Lauda (Universalregelbox R 10 und PTR 20) gesteuert wurde. Zur Temperaturmessung diente ein digitales Widerstandsthermometer der Fa. Mettler vom Typ TM 15. Die Temperaturkonstanz betrug $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$. Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Racemisierung erfolgte in einer thermostatisierten Polarimeterküvette (Temperaturkonstanz $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$). Die Temperaturmessung wurde dabei mit einem Präzisions-Temperaturmeßgerät (Bürster Typ S1223 mit PT 100 - Fühler) unter Verwendung eines Lauda-Ölbadthermosta-

ten vorgenommen.

Reaktionen unter hohem Druck wurden mit Hilfe einer Hochdruck-apparatur (Fa. Nova Swiss) durchgeführt, wobei eine elektro-nische Druckmeßeinheit mit Digitalanzeige des gleichen Her-stellers sowie ein Heißluftthermostat mit Pt-Widerstandsrege-lung und PI-Regler verwendet wurden. Als Probengefäße dienten Teflonschrumpfschlauchgefäße mit abgeschmolzenem Ende und ko-nischem V2A-Stempel; sie haben ein Fassungsvermögen von je-weils 0.5 - 0.6 ml im Fall der ^1H -NMR-spektroskopisch verfolg-ten Kinetiken.

Die Proben, die wir für die Druckversuche und die bei Normal-druck ablaufenden Thermolysen herstellten, wurden in Ampullen an einer Vakuumlinie bei Trockeneis/Aceton-Kühlung evakuiert, aufgetaut und mit Argon belüftet; dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt, bis die Probe jeweils mit einer mit Argon gespül-ten Pipette in ein unter Argon stehendes Teflonschrumpf-schlauchgefäß möglichst blasenfrei überführt wurde.

Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Für die Charakterisierung der Feinstruktur von ^1H -NMR-Signalen wurden folgende Abkürzungen verwendet:

s: Singulett; d: Dublett; dd: Dublett von Dubletts; t: Tri-plett, q: Quartett, m: Multiplett

Herrn Dr. W. Dietrich, Frau I. Dröge, Frau L. Hermsdorf, Herrn Dipl.-Ing. K. Körner, Herrn J. Hartmann, Herrn Gartmann und Herrn R. Döring sei für die Aufnahme von FT- ^1H -NMR-Spektren ge-dankt. Herrn cand. chem H. Kuehne möchte ich hierbei beson-ders danken für Problemlösungen bei den ^1H -NMR-Kinetiken. Herrn Dr. Müller und seinen Mitarbeiterinnen danke ich für

die Aufnahme von Massenspektren.

Herrn Dipl.-Ing. R. Breuckmann danke ich für die Anfertigung von GC-Säulen; Herrn Dipl.-Ing. Körner für die HPLC-Analysen und seine Hilfe beim Aufbau der HPLC-Anlage zur Racematspaltung.

Besonderen Dank verpflichtet bin ich Herrn Dipl.-Chem. U. Artswager-Perl, Herrn C. Lodwig und Herrn Dipl.-Ing. Bille für Durchführung der Hochdruckexperimente und den meinetwegen erforderlichen dauernden Umbauarbeiten der Druckanlage.

Für gewisse präparative Arbeiten danke ich Herrn M. Wette.

Weiterhin danken möchte ich für zahlreiche Diskussionen Herrn Prof. Dr. D. Hasselmann, Herrn Prof. Dr. U. Brinker sowie den Herren und Damen Dipl.-Chem. Dr. C. D. Berg, Dr. B. und Dr. M. Dogan, Dr. U. Dorf, Dr. K. Engel, Dr. V. Glock, Dr. Th. Mühlenbernd sowie cand.-chem. Frau S. Hammes.

Ganz besonders danken möchte ich für das letzte Jahr dieser Arbeit meinem "Laborgenossen" Herrn Dipl.-Chem. Rolf Drewes für die gute Zusammenarbeit mit ihm.

Für Diskussionen sowie die Unterstützung dieser Arbeit mit Institutsmitteln danke ich Herrn Prof. Dr. W.R. Roth.

Mein besonderer Dank für das stets gezeigte Interesse und die großzügige Unterstützung dieser Arbeit gilt Herrn Prof. Dr. F.-G. Klärner.

Darstellung von 2-Oxabicyclo(3.1.0)hex-3-en (Homofuran) 10

a) Diazomethan in Furan 72)

In einem 1l Dreihalskolben, ausgestattet mit Tropftrichter, Destillationsbrücke und Argonzufuhr, werden 140 ml dest. Carbitol (Diethylenglykolmonoethylether), 40 ml Furan und 24 g KOH in 40 ml Wasser vorgelegt. In den Tropftrichter gibt man 86 g (0.4 mol) käufliches p-Toluolsulfonsäure-N-Nitrosomethylamid in 160 ml Furan. Beim Aufheizen der vorgelegten gerührten Lösung beginnt das Furan in einen Eis/Kochsalz-gekühlten Kolben, in dem KOH vorgelegt wird, zu destillieren. Der Destillationsvorstoß ist durch einen bis auf den Boden des Kolbens reichenden Glasansatz verlängert. Ist eine Badtemperatur von 75°C erreicht, tropft man die Lösung von p-Toluolsulfonsäure-N-Nitrosomethylamid hinzu. Dabei destilliert Diazomethan mit Furan über. Es wird angenommen, daß die Konzentration der erhaltenen furanischen Diazomethanlösung vergleichbar ist mit der, die sich aufgrund der in der Literatur angegebenen Ausbeute von ca. 65% ergibt (1.6 m (0.26m/160 ml)). Die Lösung wird über pulverisiertem KOH getrocknet und spätestens nach 12 Stunden weiter verarbeitet.

b) Homofuran 10

In einem 1l Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflußkühler, Tropftrichter mit Druckausgleich und Stopfen, tropft man zu der gerührten Mischung von 70 ml über CaH_2 getrocknetem Furan und 5g CuCl in der Siedehitze die unter a) erhaltene furanische Diazomethanlösung innerhalb von drei Stunden hin-

zu. Während des Zutropfens werden in zwei Portionen weitere 10 g CuCl hinzugegeben. Nach 1/2 std. Nachrühren wird ausgefallenes Cu abfiltriert und das Filtrat destillativ aufgearbeitet. Furan wird über eine Füllkörperkolonne mit Dephlegmator bei hohem Rücklaufverhältnis abdestilliert. Zurück bleiben 16.3 g Rohprodukt (73% der Theorie; GC-Analyse auf Säule A bei 30°C: 82% 10, 18% Bisaddukt 12); es wird über eine kleine Spaltrohrkolonne fein destilliert. Aufgefangen wird die Fraktion des Homofurans im Siedebereich von 82-84°C mit einer gaschromatographischen Reinheit von etwa 98%, weitere Reinigung erfolgt per präparativer GC (Säule F, 50°C, 60 ml/min). Zur ^1H -NMR-spektroskopischen Charakterisierung wird das Bisaddukt 12 gaschromatographisch aus dem Rohgemisch isoliert; es erweist sich als das anti-Isomere aufgrund seiner thermischen Eigenschaften, die von denen des syn-Isomeren deutlich verschieden sind 37).

Ausbeute an 10 (nach Feindestillation und GC-Trennung): 8 g (38% d. Th. bez. auf die eingesetzte Diazomethanlösung)

Die spektroskopischen Daten von 10 und 12 entsprechen den in der Literatur 17) angegebenen.

^1H -NMR (80 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -0.04$ (m, 1H, 6a-H, $J_{6b,6a} = 8$ Hz,

$J_{1,6a} = J_{5,6b} = 2$ Hz); 0.28 (dt,

1H, 6b-H, $J_{6b,5} = 5.9$ Hz); 1.72

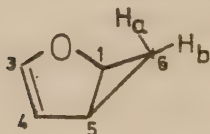
(m, 1H, 5-H, $J_{5,1} = 5.9$ Hz, $J_{5,4} =$

2.8 Hz); 4.28 (aufgesp. t, 1H,

1-H, $J_{1,4} = 0.8$ Hz, $J_{1,6b} = 5.9$

Hz); 5.15 (t, 1H, 4-H, $J_{3,4} = 2.8$

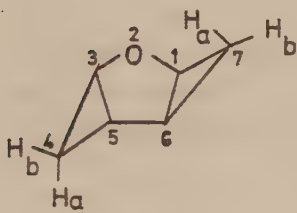
Hz); 6.10 (d, 1H, 3-H)



IR (neat, KCl): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3110, 3060 (C=C-H); 3050, 3000 (C-H);
 1600 (C=C); 1445, 1420, 1325, 1175,
 1160, 1150, 1110, 1055, 1010 (C-O);
 990, 950 (HC=CH); 900, 875, 835 (C-O)

UV: λ_{max} (EtOH): 223 nm, ϵ = 2700

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.45 (m, 2H, 7b-, 4b-H); 0.66
 (m, 2H, 7a-, 4a-H, $J_{7a,b} = J_{4a,b} = 8 \text{ Hz}$);
 1.64 (m, 2H, 5-, 6-H, $J_{6,7a} = 4.4 \text{ Hz}$,
 $J_{6,7b} = 6 \text{ Hz}$, entspr. $J_{5,4a}$; $J_{5,4b}$);
 3.52 (tripl. v. dubl., 2H, 1-, 3-H,
 $J_{1,6} = J_{1,7b} = 5.6 \text{ Hz}$, $J_{1,7a} = 2.4 \text{ Hz}$,
 entspr. $J_{3,5}$; $J_{3,4a}$; $J_{3,4b}$)



Racematspaltung von Homofuran

a) durch Mitteldruck-Chromatographie

Die partielle Antipodentrennung von racemischem Homofuran **10** erfolgt zunächst an der eingangs beschriebenen, von uns mit optisch aktivem Cellulosetriacetat gefüllten Säule mit 96proz. Ethanol als Laufmittel (Einspritzmenge jeweils 50 mg **10** in 0.2 ml Ethanol, Retentionszeit: 2.5-3 Stunden, Durchflußgeschwindigkeit: 0.6 ml/min; 1. Fraktion: (-)-**10**, 2. Fraktion: (+)-**10**; Chromatogramm s. Abb. 10, S. 35). Mit der 80 μl Durchflußküvette werden bei einer Wellenlänge von 436 nm Drehwerte im Bereich von -0.23° bis $+0.13^\circ$ registriert. Es werden drei Fraktionen genommen; die erste enthält (-)-**10**, die zweite (Zwischenfraktion) hauptsächlich rac.-**10** und die dritte Frak-

tion (+)-10. Die Zwischenfraktionen vom ersten bis zum zweiten Maximum der Drehwertkurve werden erneut chromatographisch getrennt.

Die Abtrennung des Homofurans aus Ethanol ist sehr verlustreich. Die getrennten Ethanolfraktionen (ca. 100 ml) werden jeweils mit ca. 30 ml Wasser versetzt und mehrmals mit möglichst wenig Pentan (ca. 100 ml) extrahiert. Die Pentanphasen werden mit wenig Wasser ethanolfrei gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Pentan wird über eine kurze Füllkörperkolonne mit aufgesetztem Dephlegmator bei Normaldruck und einer Ölbadtemperatur von max. 50°C abdestilliert. Das Homofuran aus den angereicherten Pentanlösungen wird gaschromatographisch (Säule C) bei 50°C Säulen- und 65°C Injektor- und Detektortemperatur abgetrennt. Diese Prozeduren müssen bei möglichst milden Bedingungen und relativ schnell durchgeführt werden, um eine Racemisierung von optisch aktivem 10 zu vermeiden.

Aus 1.5 g rac.-10 erhält man ca. 30 mg angereichertes (+)-10 und ca. 30 mg (-)-10. Der Enantiomerenüberschuß (e.e.) der so gewonnenen (+)-Fraktion wird ^1H -NMR-spektroskopisch in Gegenwart von $\text{Eu}(\text{hpfc})_3$ zu 34% ermittelt (s. Tab. 25, s. Abb. 28). Die ^1H -NMR-shift-Experimente mit $\text{Eu}(\text{hpfc})_3$ und 10 liefern die in Tab. 25 angegebenen induzierten paramagnetischen Verschiebungen Δ_1 , die jeweils auf die induzierte Verschiebung von 3-H als innerer Standard (100%) bezogen sind. Eine charakteristische Aufspaltung zeigen 1-, 3- und 4-H, wobei die Signale für 3-H von (+)-10 und (-)-10 besonders gut getrennt werden (s. Abb. 29).

Tab. 25: Induzierte paramagnetische Verschiebung bei 0.06 mmol
10 bei verschiedenen $\text{Eu}(\text{hpf})_3$ - Konzentrationen
(80 MHz, C_6D_6 , s. Abb. 28)

a) bei 0.031 mmol $\text{Eu}(\text{hpf})_3$				
Proton	δ/ppm	δ/ppm	Δ/ppm	$\Delta/\%$
1-H	4.28	5.86	1.58	96.3
3-H	6.10	7.70; 7.78	1.60; 1.68	100
4-H	5.15	5.70	0.55	33.5
5-H	1.72	2.33	0.61	37.2
b) bei 0.047 mmol $\text{Eu}(\text{hpf})_3$				
Proton	δ/ppm	δ/ppm	Δ/ppm	$\Delta/\%$
1-H	4.28	6.31; 6.38	2.03; 2.10	96.7
3-H	6.10	8.18; 8.29	2.08; 2.19	100
4-H	5.15	5.87; 5.90	0.72; 0.75	34.4
5-H	1.72	2.51	0.79	37.0
c) bei 0.063 mmol $\text{Eu}(\text{hpf})_3$				
Proton	δ/ppm	δ/ppm	Δ/ppm	$\Delta/\%$
1-H	4.28	6.62; 6.69	2.34; 2.41	96.2
3-H	6.10	8.50; 8.64	2.40; 2.54	100
4-H	5.15	5.98; 6.01	0.83; 0.86	33.8
5-H	1.72	2.65	0.93	37.7

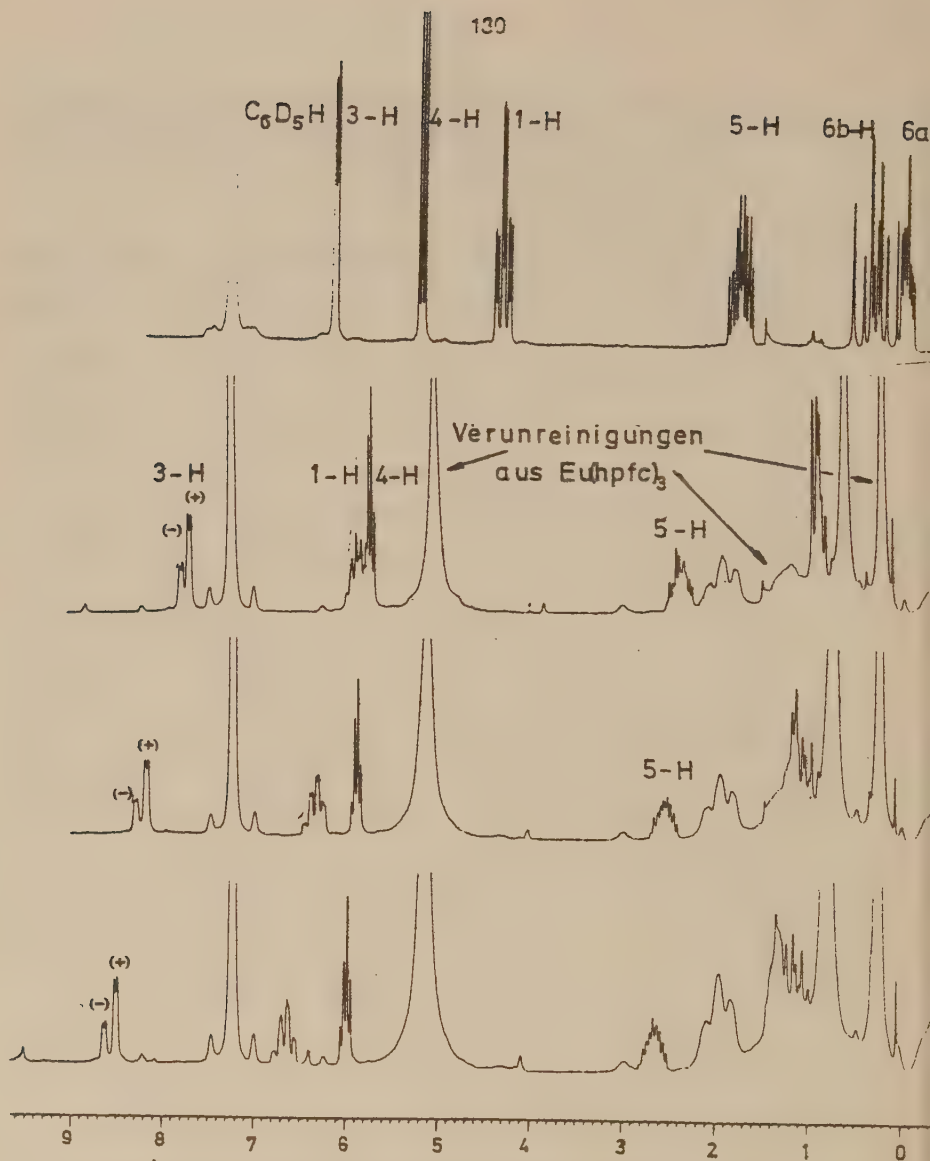
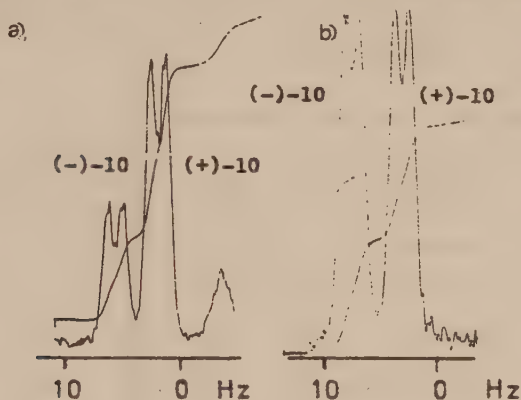


Abb. 28 : Teil- 1H -NMR-Spektren von (+)-10 (e.e.= 34%) bei steigender $Eu(hpfc)_3$ - Konzentration (80 MHz, C_6D_6)

Abb. 29: Intensitätsunterschied der beiden Dubletts von 3-H
 beider Enantiomerer (+)-10 und (-)-10 bei angereichertem
 (+)-10 (^1H -NMR: e.e.= 34%; (a)) bzw. bei rac.-10 (b)



Konfigurationszuordnung von (+)-10 (Hydrierung von Homofuran)

Eine Konfigurationszuordnung des angereicherten (+)-10 (^1H -NMR: e.e.= 34%) ist mit Hilfe seiner Hydrierprodukte möglich.

Die Versuchsbedingungen werden an rac. Homofuran 10 getestet.

Die Hydrierungen werden jeweils wie folgt durchgeführt:

In einem Zweihalskolben wird eine Spatelspitze des Katalysators im entsprechenden Lösungsmittel - meist Isooctan - vorgelegt und nach mehrmaligem Spülen mit Wasserstoff vorhydriert. Man gibt Homofuran in Lösung durch ein Septum hinzu und beobachtet den Wasserstoffverbrauch anhand einer Gasbürette. Es wird jeweils solange hydriert, bis zwei Moläquivalente H_2 verbraucht worden sind, mit Ausnahme der sehr langsam verlaufenden Hydrierung mit Rh/C als Katalysator (s. Tab. 26). Nach Beendigung der Reaktion filtriert man den Katalysator ab und analysiert das Filtrat mit Hilfe der Gaschromatographie (Säule B, 30°C , Rt/sec:

402 (2-Methyltetrahydrofuran 37), 496 (Tetrahydropyran 36), 478 (3-Methyltetrahydrofuran 35), 496 (10), 746 (2-Oxabicyclo (3.1.0)hexan 42))

In Tab. 26 sind die Produktverhältnisse in Abhängigkeit vom Katalysator zusammengestellt.

Tab. 26: Hydrierung von rac. Homofuran 10

Katalysator	Lsgsm.	37/%	36/%	35/%	42/%	10/%
Pd/C 10%	Isooctan	11.0	40.3	46.6	2.1	--
Pd/C 5%	Ethanol	12.8	56.1	31.2	--	--
Pt/C 5%	Isooctan	--	5.0	5.0	90.0	--
Pt/Mohr	Isooctan	<1	<1	<1	98.0	--
PtO ₂	Isooctan	<1	2.0	<1	97.0	--
Lindlar	Isooctan	--	44.8	--	55.2	--
Rh/C 5%	Isooctan	--	--	--	29.5	70.5

Die Produkte werden mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie (2m 20% TCEP, 30°C, 60 ml/min) aus geeignetem Gemisch abgetrennt. 37 (Rt/min: 10), 36 (16) und 42 (43) können jeweils mit einer Reinheit >95%, 35 (15 min) nur im Gemisch mit 36 isoliert werden. Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.

Hydrierung von 6 mg (+)-10 (¹H-NMR: e.e. = 34%) in Isooctan mit Pd/C 10% als Katalysator ergibt nach der gaschromatographischen Analyse folgende Produktzusammensetzung : 54.2% 35, 34.3% 36, 11.5% 37 (Säule B, 30°C). Durch Korrelation des so gewonnenen optisch aktiven 2-Methyltetrahydrofurans 37 mit authentischem (S)-2-Methyltetrahydrofuran 37³¹⁾ an einer

chiralen GC-Säule (Mn(II)-bis(3-heptafluorbutyryl-1R-campherat) in OV 101, 60°C, 0.9 atü N₂)³²⁾ war die Konfigurationszuordnung möglich.

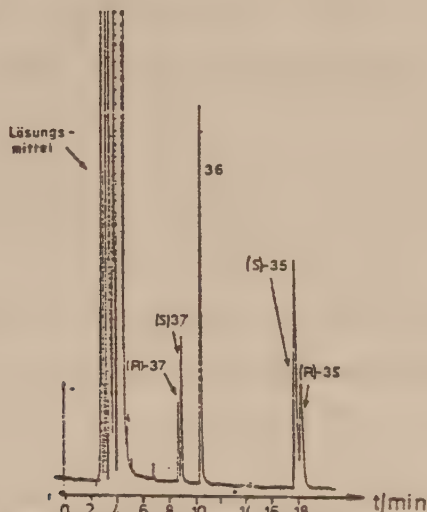
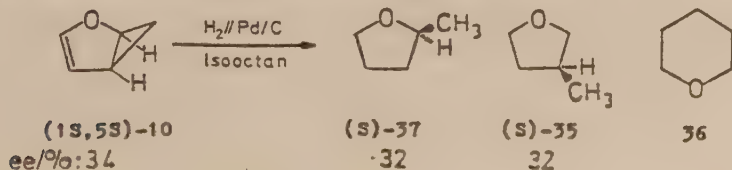


Abb. 30: GC der Reaktionsmischung der Hydrierung von angereichertem (+)-10 (¹H-NMR: e.e. = 34%)

Der ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmte Enantiomerenüberschuß für (+)-10 stimmt innerhalb der Fehlergrenzen von ca. 2% mit dem gaschromatographisch ermittelten von 37 und 35 gut überein, so daß im Zuge der Hydrierung offensichtlich kein nennenswerter Verlust der optischen Reinheit auftritt. Mit dieser Zuordnung ist auch die relative Konfiguration im optisch aktiven 3-Methyltetrahydrofuran 35 festgelegt.



b) HPLC-Trennung von rac.-10

Die HPLC erfolgt an der eingangs erwähnten semipräparativen Säule aus optisch aktivem Cellulosetriacetat von Macherey-Nagel mit 96 proz. Ethanol als Laufmittel (Einspritzmenge jeweils 50 mg, Retentionszeit: 27-39 min, Durchflußgeschwindigkeit: 0.6 ml/min; 1. Fraktion: (-)-10, 2. Fraktion: (+)-10). Wie im Fall der Mitteldruck-Chromatographie ist auch hier nur eine partielle Trennung in (+)-10 und (-)-10 möglich. Entsprechend werden drei Fraktionen genommen und die Zwischenfraktionen erneut chromatographiert; die Aufarbeitung erfolgt wie beschrieben. Aus 2 g rac.-10 erhält man ca. 80 mg (+)-10 und 80 mg (-)-10. Der Enantiomerenüberschuß (e.e.) von (+)-10 und (-)-10 wird nicht nur ^1H -NMR-spektroskopisch mit Hilfe von $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ bestimmt, sondern auch nach einer von Mannschreck ^{30c,d}) beschriebenen Methode. Hierzu werden auf der analytischen Cellulosetriacetatsäule von Macherey-Nagel jeweils eine kleine Menge angereichertes (-)-10 bzw. (+)-10 chromatographiert (s. Abb. 11, S. 36). Die dabei erhaltenen UV- und Drehwertdiagramme werden graphisch zueinander in Bezug gesetzt. Um bei der vorliegenden Detektionsanordnung zu gewährleisten, daß Extinktion und Drehwert simultan gemessen werden, chromatographiert man (-)-10 und (+)-10 zweimal, und zwar jeweils bei Hintereinanderschalten von Polarimeter und UV-Detektor in verschiedener Reihenfolge. Durch Auftragen der Drehwerte (α) gegen die Extinktion (E) erhält man exemplarisch folgendes Diagramm (Abb. 31).

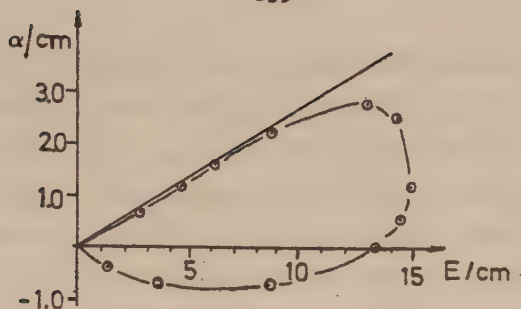


Abb. 31: Auftragung $\alpha = f(E)$

Für die Enantiomerenreinheit P gilt folgende Beziehung:

$$P = \frac{F}{C \cdot F_E}$$

wobei F = Fläche unter der jeweiligen Drehwertkurve

F_E = Fläche unter der dazugehörigen UV-Kurve

C = Steigung der angelegten Tangente im α -E - Graphen

Der jeweils durch Mittelwertbildung erhaltene Enantiomerenüberschuß von 20 % für (-)-10 und 24% für (+)-10 stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeit dieser Methode gut mit dem in beiden Fällen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelten Wert von 21 % überein.

Bestimmung des spezifischen Drehwertes von optisch aktivem Homofuran

3.07 mg von zu 21 % angereichertem (+)-10 werden in 1 ml mit Ethanol gelöst und mit der 800 μl Küvette polarimetrisch vermessen. In Tab. 27 sind der gemessene Drehwert der Lösung und der daraus ermittelte spezifische Drehwert des angereicherten (+)-10 sowie des reinen Enantiomer angegeben.

Tab. 27: Spezifischer Drehwert in Abhängigkeit von λ von (+)- bzw. (-)-10, gemessen in Ethanol

λ/nm	Drehwerte in Grad		
	α	$[\alpha]_{20^\circ\text{C}}^{21\% \text{ e.e.}}$	$[\alpha]_{20^\circ\text{C}}^{100\% \text{ e.e.}}$
365	+ 0.380	123.78	589.4
436	+ 0.191	62.21	296.3
546	+ 0.093	30.29	144.2
578	+ 0.078	25.41	121.0
589	+ 0.077	25.08	119.4

Bestimmung der Zeitabhängigkeit der Racemisierung von (+)-10

Kinetischer Ansatz s. Anhang

Die Zeitabhängigkeit der Racemisierung von optisch aktivem Homofuran wird in den Lösungsmitteln Pentan, Benzol und Acetonitril untersucht. Hierzu wird jeweils eine Lösung von (+)- oder (-)-10 in den in Tab. 28 angegebenen Zeiten in abgeschmolzenen, deaktivierten Ampullen thermolysiert unter Verwendung eines Ölbadthermostaten.

Die Thermolyse von optisch aktivem (+)-10 in Aceton unter hohem Druck bei 7 kbar erfolgt in Teflonschrumpfschlauchgefäßen (Tab. 29). Dazu wird eine Stammlösung von (+)-10 ($(\alpha_{365}^{20})_0 = + 0.302^\circ$) in Aceton in fünf Portionen aufgeteilt und jede dieser unterschiedlich lang nach den in Tab. 29 angegebenen Zeiten bei 7 kbar und $(70.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ thermolysiert.

Um sicherzustellen, daß die beobachtete Racemisierung nicht durch Polymerisation des Homofurans unter den gewählten Bedingungen vorgetäuscht wird, thermolysiert man eine Probe

racemischen Materials unter gleichen Bedingungen und verfolgt dies gaschromatographisch (Säule B, 70°C) mit Hilfe eines internen Standards. So beobachtet man bei der 13 std. Thermolyse von 3 mg 10 in 500 μ l Acetonitril bzw. Benzol mit Heptan als Standard bei 70°C in abgeschmolzenen, vorher entgasten Ampullen keine Verringerung der Homofuran - Konzentration . Bei einer 10 std. Druckthermolyse (7 kbar, 70°C) wie auch bei einer 16 std. Thermolyse unter Normalbedingungen (70 °C) von Homofuran 10 in 0.5 ml Aceton wird mit Cyclohexan als Standard gaschromatographisch weder Konzentrationsänderung noch eine Reaktion von Homofuran mit Aceton festgestellt.

Tab. 28: Lösungsmittelabhängigkeit der Racemisierung von (+)-10

Lösungsmittel	t/sec	$\alpha_{365 \text{ nm}}^{20}$	$\alpha_{436 \text{ nm}}^{20}$
Benzol	0	-0.186	-0.091
	5700	-0.168	-0.081
	11160	-0.133	-0.066
	16740	-0.103	-0.052
	22980	-0.081	-0.043
	27600	-0.071	-0.037
	32760	-0.057	-0.029
	36480	-0.052	-0.027
	42180	-0.046	-0.023
365 nm: $k_{\text{rac.}} = (3.55 \pm 0.12) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ $r = 0.996$ $\alpha_{0, \text{ber.}} = -0.192^\circ$ $\sigma(95\%) = \pm 0.288 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$			
436 nm: $k_{\text{rac.}} = (3.42 \pm 0.09) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ $r = 0.998$ $\alpha_{0, \text{ber.}} = -0.094^\circ$ $\sigma(95\%) = \pm 0.21 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$			

Fortsetzung Tab. 28

Lösungsmittel	t/sec	$\alpha_{365 \text{ nm}}^{20}$	$\alpha_{436 \text{ nm}}^{20}$
Pentan	0	-1.140	-0.575
	3600	-1.034	-0.522
	5700	-0.847	-0.430
	12000	-0.686	-0.352
	20400	-0.514	-0.266
	26940	-0.412	-0.216
	32640	-0.342	-0.186
	38220	-0.284	-0.161
	46080	-0.243	-0.138
365 nm: $k_{\text{rac.}} = (3.44 \pm 0.13) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ $r = 0.995$ $\alpha_{0, \text{ber.}} = -1.081^\circ$ $\sigma(95\%) = \pm 0.31 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 436 nm: $k_{\text{rac.}} = (3.16 \pm 0.15) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ $r = 0.992$ $\alpha_{0, \text{ber.}} = -0.539^\circ$ $\sigma(95\%) = \pm 0.35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$			
Acetonitril	0	+0.625	+0.312
	7500	+0.495	+0.247
	13440	+0.420	+0.212
	19680	+0.353	+0.176
	25140	+0.291	+0.145
	30900	+0.244	+0.123
	36480	+0.209	+0.106
	43500	+0.170	+0.084
	53640	+0.129	+0.065
365 nm: $k_{\text{rac.}} = (2.97 \pm 0.03) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ $r = 0.9997$ $\alpha_{0, \text{ber.}} = +0.621^\circ$ $\sigma(95\%) = \pm 0.07 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 436 nm: $k_{\text{rac.}} = (2.96 \pm 0.03) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ $r = 0.9995$ $\alpha_{0, \text{ber.}} = +0.311^\circ$ $\sigma(95\%) = \pm 0.08 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$			

Tab. 29: Thermolyse von (+)-10 bei 7 kbar, 70°C in Aceton

t/s	t _{ber.} /s	$\alpha_{365 \text{ nm}}/^{\circ}$
0		+0.302
10800	0	+0.266
18000	7200	+0.219
25680	14880	+0.180
36000	25200	+0.135
47700	36900	+0.090

Um die Aufheizzeit des Autoklaven (2.5–3 Stunden) auf 70°C und die dadurch auftretende Totzeit zu berücksichtigen, wird zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Drehwert zur Zeit $t = 0$ s unbeachtet gelassen. Als neuer Nullpunkt wird der Wert bei $t = 10800$ s benutzt.

$$k_{\text{rac.}} = (2.88 \pm 0.09) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad r = 0.998$$

$$\alpha_{0, \text{ber.}} = +0.273^{\circ} \quad \sigma(95\%) = \pm 0.36 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Racemisierung von optisch aktivem 10

Die Temperaturabhängigkeit der Racemisierungsgeschwindigkeit von optisch aktivem Homofuran wird in einer thermostatisierten Polarimeterküvette (Temperaturkonstanz $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$) in einem Temperaturbereich von 60–90°C ermittelt.

Die Abnahme der spezifischen Rotation kann für jede Temperatur kontinuierlich am Polarimeter verfolgt werden (Abb. 32, Tab. 30). Die in Tab. 30 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten werden jeweils aus mindestens 36 Zeiten berechnet.

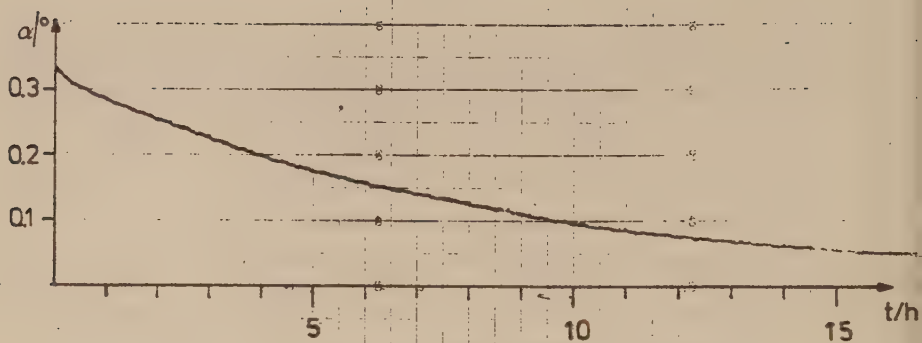


Abb. 32: Abnahme des Drehwertes in Abhängigkeit von der Zeit
für die Racemisierung von (+)-10 (Dioxan, $T = 69.85^{\circ}\text{C}$)

Tab. 30: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten
für die Racemisierung von (+)-10 (Dioxan)

$T/^{\circ}\text{C}$	$k_{\text{rac.}}/\text{s}^{-1} \cdot 10^5$	$\sigma(95\%) \cdot 10^5/\text{s}^{-1}$	r	$\alpha/^{\circ}$	$\alpha/^{\circ}_{\text{ber.}}$
60.12	0.954 ± 0.004	± 0.009	0.9997	+0.176	+0.183
69.85	3.258 ± 0.016	± 0.033	0.9996	+0.300 ^{a)}	+0.315
79.80	10.390 ± 0.041	± 0.084	0.9998	+0.253	+0.251
89.79	31.712 ± 0.106	± 0.214	0.9997	+0.318	+0.309

a) bei $t = 1800 \text{ s}$

$$E_a = (28349 \pm 85) \text{ cal/mol} \quad \sigma(95\%) = \pm 166 \text{ cal/mol}$$

$$A = 3.73 \cdot 10^{13} \quad \log A = 13.57 \pm 0.05 \quad \sigma(95\%) = \pm 0.10$$

$$T_M = 75.0^{\circ}\text{C}: \Delta H^* = (27.66 \pm 0.08) \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^* = (1.27 \pm 0.24) \text{ cal/(K} \cdot \text{mol)}$$

$$\Delta G^* = 27.22 \text{ kcal/mol}$$

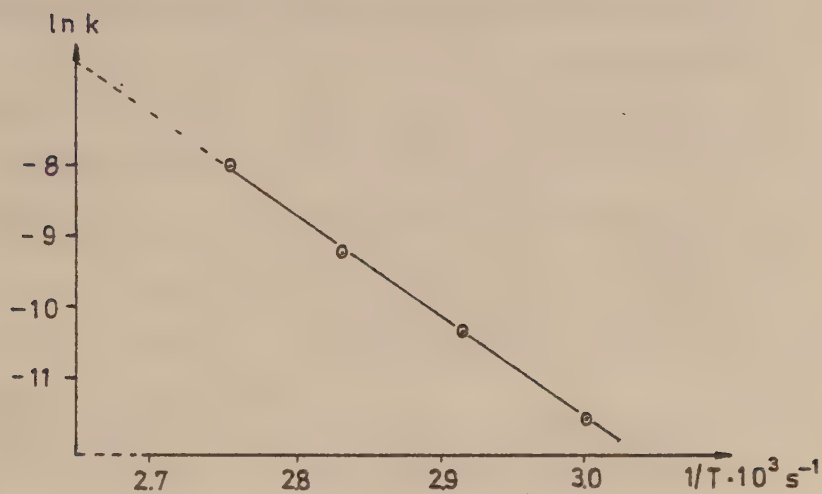


Abb. 33: Arrhenius-Auftragung $\ln k = f(1/T)$ für die Racemisierung von (+)-10

Darstellung der N-Phenylmaleinimidaddukte von Homofuran 10
exo- und endo-N-Phenyl-8-Oxa-bicyclo(3.2.1)oct-2-en-6,7-dicar-
bonsäureimid 14a und 14b

1.48 g (8.55 mmol) N-Phenylmaleinimid und 0.7 g (8.53 mmol) 10 werden 24 Stunden lang bei 90°C in Aceton in einer abgeschmolzenen Glasampulle thermolysiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man 2.18 g eines sehr zähen Produkts (100 % Ausbeute bzgl. 10). Dieses wird säulenchromatographisch vorgereinigt mit einer Ausbeute von 1.8 g; das Verhältnis der beiden gebildeten Isomeren wird $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zu 1.5:1 bestimmt. Man trennt das Produktgemisch auf einer Kieselgelsäule mit Dichlormethan/ Essigester = 50/1 als Laufmittel (10 ml/min) in drei Fraktionen. Die erste (Rt/min: 35) enthält wenig, nicht umgesetztes NPMI; aus Fr. 2 (75) werden 780 mg 14a und aus Fr. 3 (135) 520 mg 14b gewonnen. 14a und 14b werden in Essigester umkristallisiert.

Ausbeute: 780 mg 14a (36% bzgl. 10), 520 mg 14b (24% bzgl. 10)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 1.99 (m, 1H, 4b-H, $J_{4b,3}$ =

4 Hz, $J_{4b,2}$ = 2 Hz); 2.76 (m, 1H,

4a-H, $J_{4a,b}$ = 18.7 Hz, $J_{4a,5}$ = 5.6

Hz, $J_{4a,3}$ = 3 Hz); 3.28 (d, 1H, 7-H);

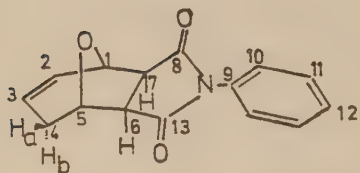
3.56 (d, 1H, 6-H, $J_{7,6}$ = 7.3 Hz); 4.83

(m, 2H, 1-,5-H, $J_{1,2}$ = 4.4 Hz); 5.65

(m, 1H, 3-H, $J_{1,3}$ = 1.5 Hz); 6.03

(m, 1H, 2-H, $J_{2,3}$ = 9.8 Hz); 7.24-

7.45 (m, 5H, Ph)



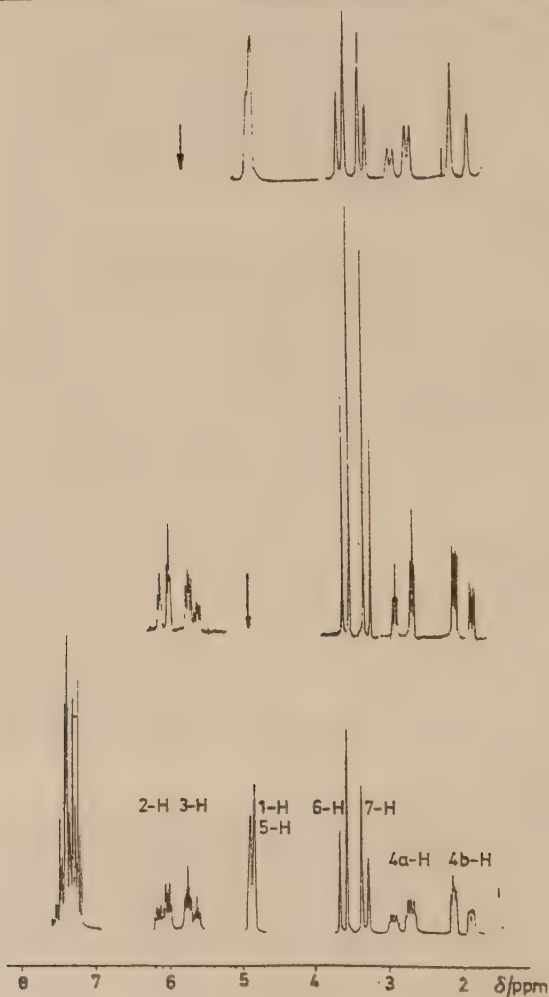
Genaue Zuordnung der Protonen sowie Bestimmung der Kopplungs-

MS : m/e (70 eV) = 255 (M^+ , 30 %); 174 ($M^+ - C_5H_5O$, 18 %); 107 ($C_7H_7O^+$, 11 %); 81 ($M^+ - C_{10}H_8NO_2$, 100 %)

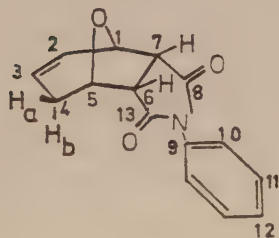
$C_5H_{13}NO_3$ ber.: 255.0895 gef.: 255.0895 (massenspekt.)

Smp.: 178.3°C

Abb. 35: Doppelresonanzexperimente an **14a** (80 MHz, C_6D_6)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 2.36 (m, 1H, 4b-H, $J_{4b,3}$ = 3.9 Hz, $J_{4b,2} < 2$ Hz); 2.73 (m, 1H, 4a-H, $J_{4a,b}$ = 18.0 Hz); 3.86 (m, 2H, 7-,6-H, $J_{1,7}$ = 5.6 Hz); 4.86 (m, 2H, 1-,5-H, $J_{1,2}$ = 4.1 Hz, $J_{5,4a}$ = 5.5 Hz, $J_{5,6}$ = 4.2 Hz); 5.82 (m, 1H, 3-H, $J_{4a,3}$ = 2 Hz); 5.94 (m, 1H, 2-H, $J_{2,3}$ = 9.9 Hz, $J_{2,4a}$ = 2 Hz); 7.14-7.47 (m, 5H, Ph)



Mit Hilfe von Doppelresonanzexperimenten am WP 80 lassen sich die Protonen genau zuordnen.

Einstrahlen eines zweiten RF-Feldes in:

1-,5-H bei δ = 4.86 ppm AB-Spektrum bei δ = 3.85 u. 3.87 ppm (7-,6-H mit $J_{7-,6-H}$ = 10.1 Hz);
 Dublett in δ = 2.73 ppm (4a-H), keine Änderung in δ = 2.36 ppm (4b-H)
 7-,6-H bei δ = 3.86 ppm Dublett in δ = 4.88 ppm (5-H) mit $J_{5-,4a-H}$ = 5.5 Hz; Dubl. in δ = 4.85 ppm (1-H) mit $J_{1-,2-H}$ = 4.1 Hz

IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3070, 3040 (C=C-H); 2980 (C-H); 1720 (O=C-N-C=O); 1600, 1500 (C=C, arom.); 1390 u. 1200 (C=O); 1050-850 (C=C-H); 740, 720, 700 (cis-subst. H-C=C-H)

MS: m/e (70 eV) = 255 (M^+ , 12%); 174 ($\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_5\text{O}$, 8%); 107 ($\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^+$, 8%); 81 ($\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}_2$, 100%)

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ ber.: 255.0896 exp.: 255.0878 (massenspektr.)

Smp.: 180°C

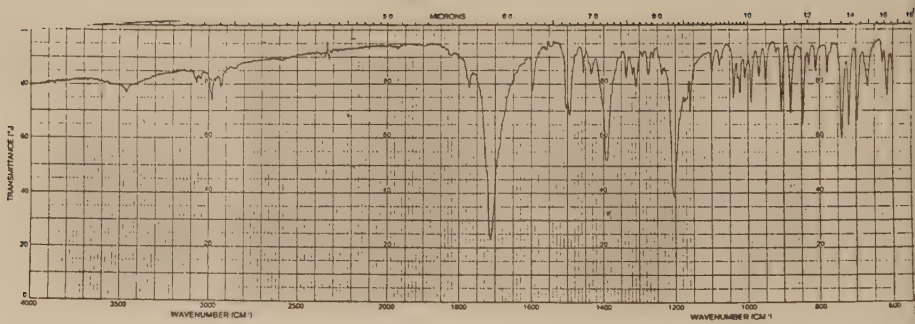
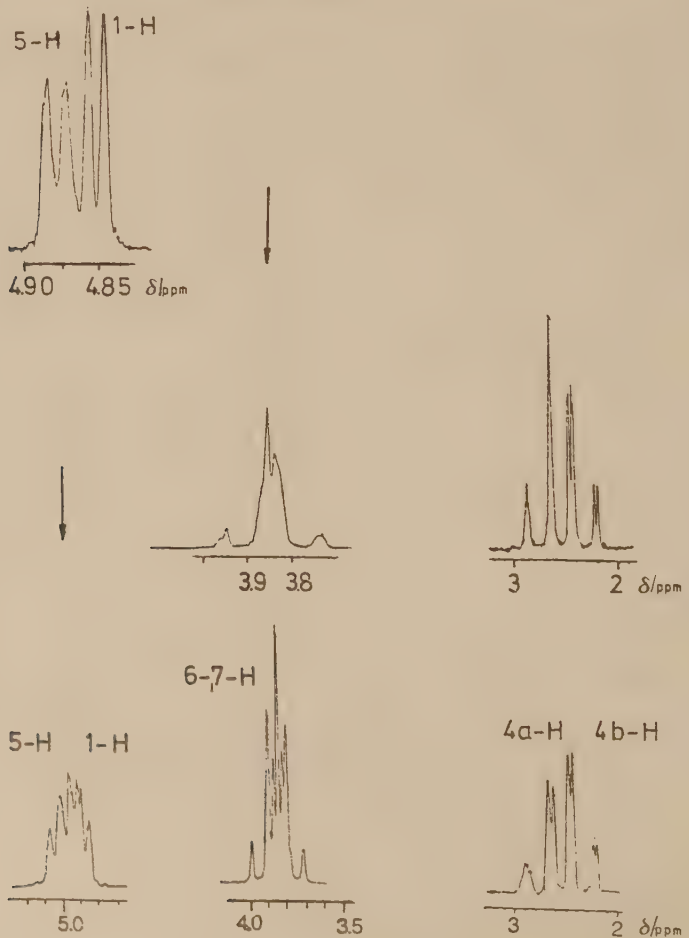


Abb. 36: IR-Spektrum von 14b

Abb. 37: Doppelresonanzexperimente an 14b (80 MHz, C₆D₆)

Darstellung der Fumarsäuredinitriladdukte von Homofuran
8-Oxabicyclo(3.2.1)oct-2-en-endo-6,-exo-7- bzw. -exo-6,-endo-7
-dicarbonitril 15a und 15b

Eine Lösung von 175 mg (2.24 mmol) Fumaronitril (FN) und 168 mg (2.05 mmol) **10** in 2 ml Acetonitril wird in einer evakuierten, abgeschmolzenen Ampulle 49 Stunden lang bei 110-115°C bis zum vollständigen Umsatz von **10** thermolysiert. Die Rohausbeute beträgt 320 mg; das Produktgemisch wird auf einer 29 cm langen Florisil-Säule mit Dichlormethan/ Hexan/ Essigester= 10/12/1 als Laufmittel säulenchromatographisch vorgereinigt. Die Ausbeute an beiden Isomeren beläuft sich auf 260 mg (79.3%) bzgl. eingesetztem **10** ; deren Verhältnis wird ¹H-NMR-spektroskopisch zu 2.6:1 bestimmt.

Mit Hilfe der HPLC ist eine analytische Trennung des Produktgemisches möglich. Sie erfolgt auf HPLC-Säule A mit Dichlormethan/ Hexan/ Essigester = 10/12/1 als Laufmittel (1.5 ml/min, RI-Detektion; Retentionszeiten (Rt) : 3.5 min (FN), 6.7 min (**15b**), 7.8 min (**15a**). Überschüssiges Fumaronitril ist nicht zu Maleonitril (MN) isomerisiert; dies ist sowohl gaschromatographisch als auch mit Hilfe der HPLC anhand der Retentionszeiten mit authentischen Materialien überprüft worden.

HPLC-Analyse: Bedingungen s.o.; Rt: 3.5 min (FN), 5.1 min (MN).

GC-Analyse: Säule A, 130°C; Rt: 299 sec (FN), 323 sec (MN).

Die präparative HPLC-Trennung erfolgt auf Säule C mit o.g.

Laufmittel (13 ml/min); aufgefangen werden drei Fraktionen.

Fraktion 1 (Rt: 7.4 min) enthält überschüssiges Fumaronitril.

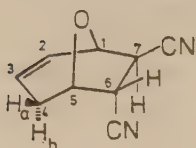
Die beiden Hauptfraktionen umfassen die beiden Isomeren; es

werden gewonnen 50 mg 15b aus Fr. 2 (Rt: 12.4 min) und 100 mg 15a aus Fr. 1 (Rt: 14.5 min).

Ausbeute: 50 mg 15b (15% bzgl. eingesetztem 10 nach HPLC-Trennung)

100 mg 15a (30%)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 2.38 (m, 1H, 4b-H, $J_{4a,4b}$ = 18.8 Hz, $J_{4b,3}$ = 4.5 Hz); 2.79 (m, 1H, 4a-H, $J_{4a,3}$ = 2.3 Hz); 3.48 (d, 1H, 7-H, $J_{6,7}$ = 3.4 Hz); 3.62 (dd, 1H, 6-H, $J_{5,6}$ = 8.0 Hz); 4.73 (d, 1H, 1-H, $J_{1,2}$ = 4.5 Hz); 4.95 (dd, 1H, 5-H, $J_{5,4a}$ = 4.9 Hz); 5.85 (m, 1H, 3-H, $J_{2,3}$ = 9.9 Hz, $J_{1,3}$ = 1.5 Hz); 5.97 (m, 1H, 2-H, $J_{4b,2}$ = 1.7 Hz)



Genaue Zuordnung der Protonen sowie Bestimmung der Kopplungskonstanten erfolgt durch Entkopplungsexperimente (Abb. 38)

Einstrahlen eines zweiten RF-Feldes in:

5-H bei δ = 4.95 ppm Dublett in δ = 3.62 ppm (6-H, $J_{6-,7-H} = 3.4$ Hz); keine Veränderung bei 4b-H; dt bei 4a-H

1-H bei δ = 4.73 ppm Dublett in δ = 5.97 ppm, sonst keine Veränderung

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3):

δ/ppm = 33.26 (CH_2 , C-4); 38.58, 43.55 (CH, C-6, C-7); 73.79, 78.76 (CH, C-1, C-5); 115.94, 118.51 (C, -C=N); 125.32, 127.25 (CH, C-2, C-3)

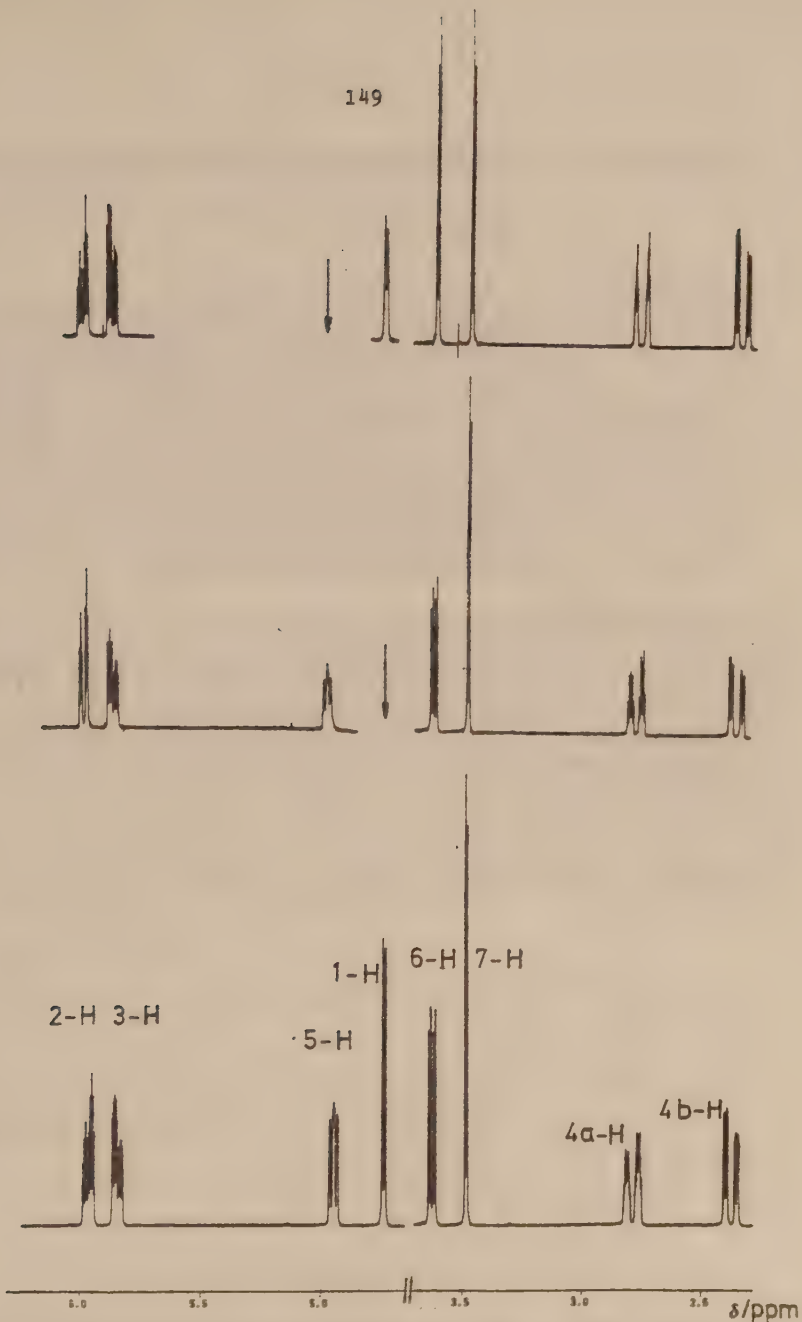


Abb. 38: Doppelresonanzexperimente an 15a (80 MHz, C_6D_6)

IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3060 (C=C-H); 2980-2920 (C-C-H), 2245 (C $\equiv$ N);
 1650 (C=C); 1430-1300 (C-H); 1295-1225 (C-O);
 1190, 1050 (C-O-C)

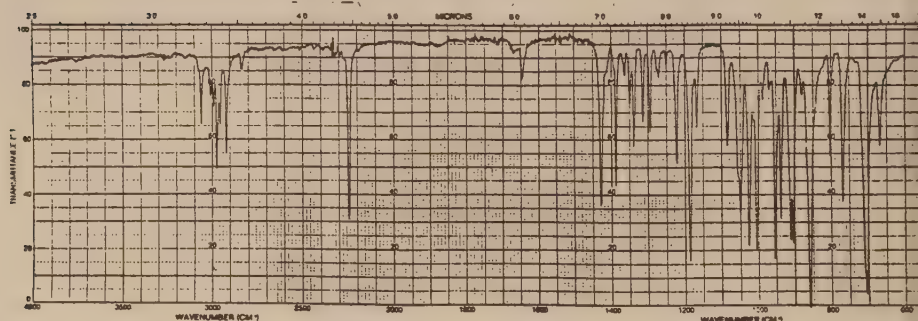


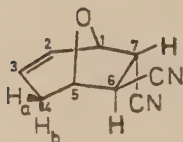
Abb. 39: IR-Spektrum von 15a

MS: M = 160 (M^+ , 15%); 131 ($M^+ - \text{CHO}$, 2%); 104 ($M^+ - 2\text{-H}_2\text{CN}^+$, 8%)
 81 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{O}^+$, 100%); 77 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2^+$, 10.5%);

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ ber. 160.0638 gef. 160.0631 (massenspektroskopisch)

Smp.: 113.5°C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDDl_3): δ/ppm = 2.04 (m, 1H, 4b-H, $J_{4a,4b}$ = 18.5 Hz, $J_{4b,3}$ = 4.5 Hz); 2.84 (m, 1H, 4a-H, $J_{4a,3}$ = $J_{4a,2}$ = 2.4 Hz); 3.28 (dd, 1H, 6-H, $J_{5,6}$ = 1.9 Hz); 3.40 (dd, 1H, 7-H, $J_{6,7}$ = 7.5 Hz); 4.79 (t, 1H, 1-H, $J_{1,7}$ = 5.6 Hz, $J_{1,2}$ = 4.5 Hz); 4.87 (br. d, 1H, 5-H, $J_{4a,5}$ = 4.8 Hz); 5.86 (m, 1H, 3-H, $J_{3,5}$ = 1.5 Hz); 6.06 (m, 1H, 2-H, $J_{2,3}$ = 10 Hz)



Genaue Zuordnung der Protonen sowie Bestimmung der Kopplungs-

könstanten erfolgt durch Entkopplungsexperimente (s: Abb. 41)
Einstrahlen eines zweiten RF-Feldes in:

1-H bei $\delta = 4.79$ ppm Dublett in $\delta = 3.40$ ppm (7-H)
Dubl. von Tripl. in $\delta = 6.06$ ppm (2-H)
sonst keine Veränderung

3-H bei $\delta = 5.86$ ppm Dublett in $\delta = 2.04$ ppm (4b-H)
Vereinfachung in $\delta = 4.87$ ppm (5-H)

IR (KBr): $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3060$ (C=C-H); 3000-2920 (-C-H); 2250 (C $\equiv$ N);
1645 (C=C); 1435-1300 (C-H); 1220-1190 (C-O);
1050 (C-O); 980, 940, 900, 870 (olef. C-H)

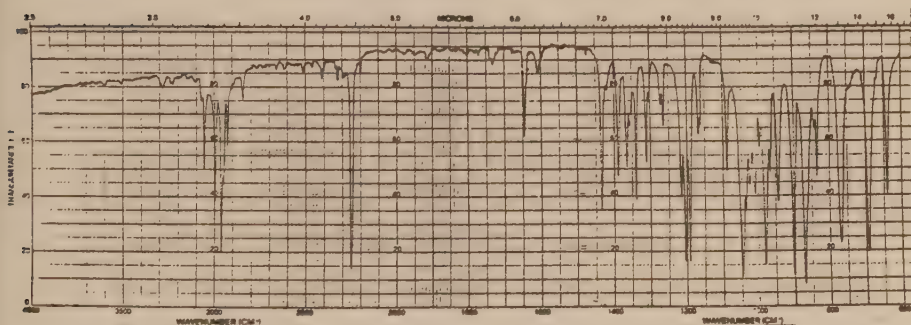


Abb. 40: IR-Spektrum von 15b

MS: M= 160 (M^+ , 10 %), 131 ($M^+ - \text{CHO}$, 2 %), 104 ($M^+ - 2 \cdot \text{H}_2\text{C}^+$, 8 %)
81 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{O}^+$, 100%)

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ ber. 160.0647, gef. 160.0642 (massenspekt.) Smp.: 107°C

^{13}C -NMR (100.64 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 29.45$ (CH_2 , C-4); 37.89,
42.84 (CH, C-6, C-7); 75.28, 76.33
(CH, C-1, C-5); 117.49, 118.44
(C, -C $\equiv$ N); 125.64, 127.75 (CH,
C-2, C-3)

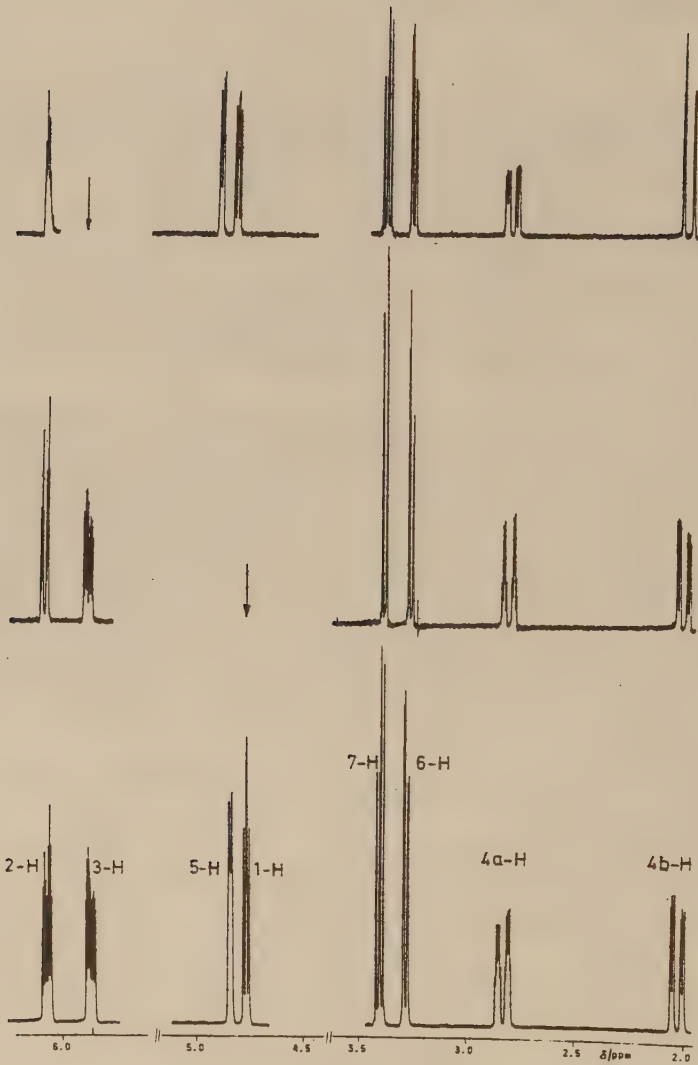


Abb. 41: Doppelresonanzexperimente an 15b (80 MHz, C_6D_6)

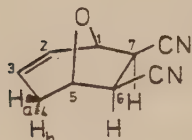
Darstellung der Maleinsäuredinitriladdukte von Homofuran
8-Oxabicyclo(3.2.1)oct-2-en-exo-6,7- bzw. -endo-6,7-dicarbo-
nitril 16a und 16b

Eine Lösung von 85 mg (1.09 mmol) Maleonitril und 89.4 mg (1.09 mmol) 10 in 2 ml Acetonitril wird in einer evakuierten, abgeschmolzenen Ampulle 44.5 Stunden lang bei 110°C bis zum vollständigen Umsatz von 10 thermolysiert, die Rohausbeute beträgt 170 mg. Das dunkelrote Produktgemisch wird säulenchromatographisch auf einer 30 cm langen Florisil-Säule mit CH₂Cl₂/ Hexan/ Essigester = 10/10/3 als Laufmittel vorgereinigt. Die Ausbeute an beiden Isomeren beläuft sich auf 110 mg (63.1 % bzgl. eing. 10); deren Verhältnis 16a:16b wird ¹H-NMR-spektroskopisch zu 1.3:1 bestimmt.

Das Produktgemisch wird mit Hilfe der HPLC getrennt (Säule C, CH₂Cl₂/ Hexan/ Essigester = 10/12/0.8 + 0.1 % Isopropanol; RI-Detektion, 11 ml/min); eine gute Trennung ist nur bei Einspritzen kleiner Mengen möglich. Aufgefangen werden zwei Hauptfraktionen; Fraktion 1 (Retentionszeit: 33.0 min) enthält 50 mg 16a mit einer Reinheit von 100 %, Fraktion 2 (Rt: 35 min) umfaßt 35 mg 16b mit einer Reinheit von 91 % (9 % 16a). Eine Nebenfraktion bei einer Retentionszeit von 13 min enthält sehr wenig überschüssiges Maleonitril. Die HPLC-Analytik des Produktgemisches erfolgt an Säule A mit CH₂Cl₂/ Hexan/ Essigester = 10/12/2 als Laufmittel (Rt/min: 16a (10.3); 16b (9.1); MN (5.1)). Das überschüssige Maleonitril ist nicht isomerisiert, wie man anhand der HPLC- und GC-Analytik beweisen kann (s. S. 147).

Ausbeute: 50 mg 16a, 35 mg 16b (29% bzw. 21% bzgl. eingesetztem
10 nach HPLC-Trennung)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 1.98 (m, 1 H, 4b-H, $J_{4a,4b}$ = 18.6 Hz, $J_{4b,2}$ = 1.5 Hz); 2.83 (m, 1 H, 4a-H, $J_{4a,3}$ = 2.3 Hz); 3.39 (dd, 1H, 6-H, $J_{5,6}$ = 2.4 Hz); 3.61 (d, 1H, 7-H, $J_{6,7}$ = 8.4 Hz); 4.85 (d, 1 H, 1-H, $J_{1,2}$ = 4.2 Hz); 4.96 (dd, 1 H, 5-H, $J_{5,4a}$ = 4.5 Hz); 5.75 (m, 1H, 3-H, $J_{3,4b}$ = 4.6 Hz); 5.92 (m, 1 H, 2-H, $J_{2,3}$ = 10 Hz, $J_{2,4a}$ = 1.5 Hz)



Zur genauen Zuordnung der Protonen ist ein Entkopplungsexperiment erforderlich, und zwar Einstrahlen eines zweiten RF-Feldes in (Abb. 42):

5-H bei δ = 4.96 ppm Dublett in δ = 3.39 ppm (6-H, $J_{6,7-H}$ = 8.4 Hz); Dubl. v. Tripl. in δ = 2.83 ppm; keine Veränderung in δ = 1.98 ppm (4b-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3)

δ/ppm = 33.22 (CH_2 , C-4); 38.30, 43.21 (CH, C-6, C-7); 76.61, 78.38 (CH, C-1, C-5); 116.70, 117.27 (C, $-\text{C}\equiv\text{N}$); 124.91, 127.79 (CH, C-2, C-3),

Die Multiplizität wird mit Hilfe eines DEPT-Spektrums ermittelt.

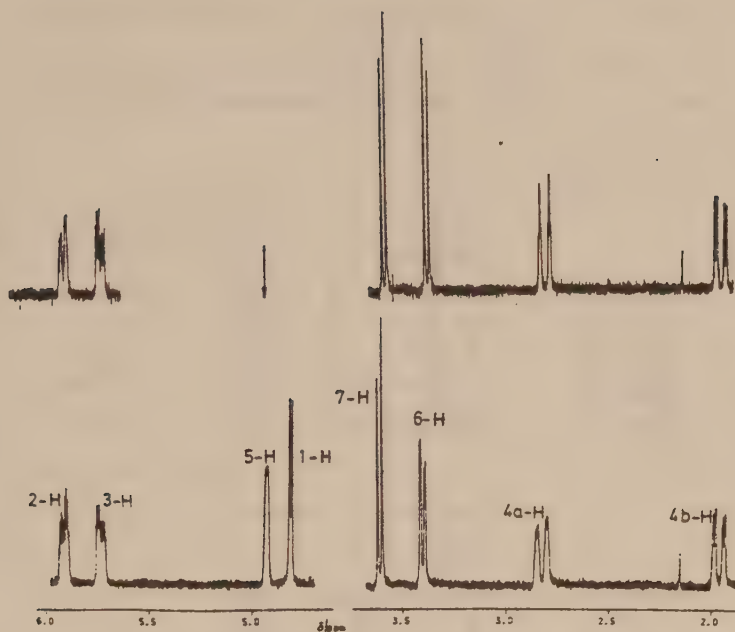


Abb. 42: Doppelresonanzexperiment an 16a (80 MHz, C_6D_6)

IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3060 (C=C-H); 2980-2920 (-C-H); 2250 (C=N);
 1645 (C=C); 1435-1300 (-C-H); 1265-1230
 (C-O); 1100-1000 (C-O, C-C)

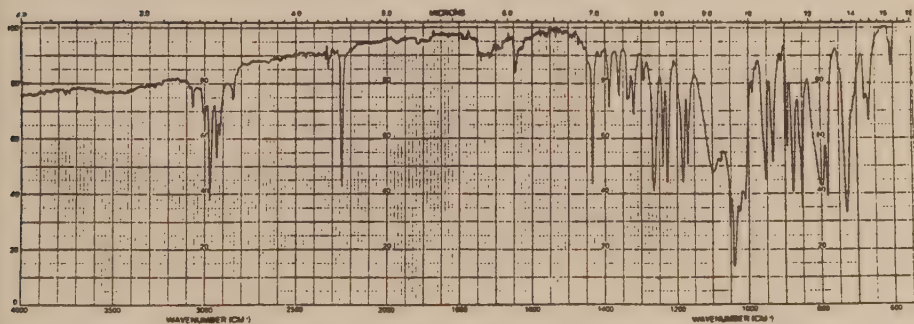


Abb. 43: IR-Spektrum von 16a

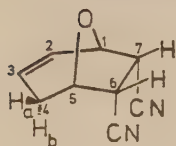
MS: M = 160 (M^+ , 8%); 131 ($M^+ - \text{CHO}$, 3%); 104 ($M^+ - 2 \cdot \text{H}_2\text{CN}^+$, 9%)

81 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{O}^+$, 100%); 77 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2^+$, 11%)

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ ber. 160.0637 gef. 160.0632 (massenspektroskopisch)

Smp.: 129.5°C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 2.49 (m, 1H, 4b-H, $J_{4a,4b}$ = 18.8 Hz, $J_{4b,3}$ = 4.3 Hz); 2.83 (m, 1 H, 4a-H, $J_{2,4a}$ = 2.2 Hz); 3.50 (dd, 1 H, 7-H, $J_{6,7}$ = 10.9 Hz, $J_{1,7}$ = 6 Hz); 3.71 (dd, 1H, 6-H $J_{5,6}$ = 7.5 Hz); 4.73 (dd, 1H, 1-H, $J_{1,2}$ = 5.5 Hz); 4.87 (dd, 1H, 5-H, $J_{4a,5}$ = 4.2 Hz); 5.98 (m, 1H, 3-H, $J_{3,5}$ = $J_{3,4a}$ = 2.2 Hz); 6.08 (m, 1H, 2-H, $J_{2,4b}$ = 2 Hz, $J_{2,3}$ = 9.8 Hz)



Eine eindeutige Strukturzuordnung erfolgt mit Hilfe von Doppelresonanzexperimenten (s. Abb. 44).

Einstrahlen eines zweiten RF-Feldes in:

5-H bei δ = 4.87 ppm Dublett in δ = 3.71 ppm (6-H, $J_{6-,7-H}$ = 10.9 Hz); keine Veränderung in δ = 6.08 ppm (2-H) u. δ = 2.49 ppm (4b-H); Veränderung in δ = 2.83 ppm (4a-H)

1-H bei δ = 4.73 ppm Dublett in δ = 3.50 ppm (7-H); breites Dublett in δ = 6.08 ppm (2-H); sonst keine Veränderung

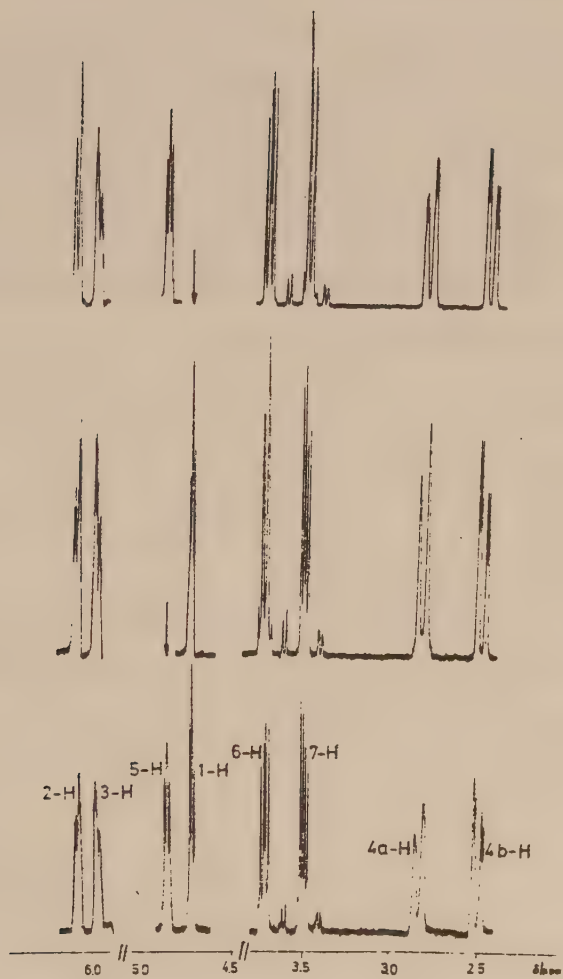


Abb. 44: Doppelresonanzexperimente an 16b (80 MHz, C₆D₆)

IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3060-2850 (C=C-H, -C-C); 2250 (C $\equiv$ N);
 1430-1300 (C-H); 1260, 1200 (C-O);
 1100-1000 (C-O-C); unter 1000 olef. C-H

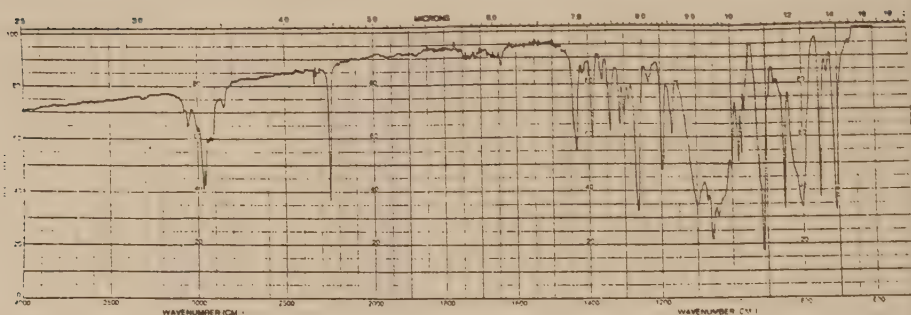


Abb. 45: IR-Spektrum von 16b

MS: M = 160 (M^+ , 8%); 131 ($\text{M}^+ - \text{CHO}$, 3%); 104 ($\text{M}^+ - 2 \cdot \text{H}_2\text{CN}^+$, 6%);
 81 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{O}^+$, 100 %); 78 ($\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2^+$, 9 %)

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ ber. 160.0637 gef. 160.0637 Smp.: 140°C

^{13}C -NMR (100.64 MHz, CDCl_3):

δ/ppm = 28.93 (CH_2 , C-4); 36.20, 41.36 (CH, C-6, C-7); 73.35,
 75.42 (CH, C-1, C-5); 115.14, 116.45 (C, -C $\equiv$ N);
 126.36, 127.20 (CH, C-2, C-3)

Darstellung der Tetracyanoethylenaddukte von Homofuran 10
8-Oxabicyclo(3.2.1)oct-2-en-exo-6,7-endo-6,7-tetracarbonitril
18 und 5-Oxatricyclo(4.1.0.0^{2,4})octan-7,7,8,8-tetracarboni-
tril 19

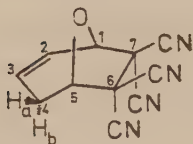
a) Reaktion von 10 mit TCNE in Benzol

Zu einer Vorlage von 36 mg (0.28 mmol) sublimiertem TCNE in 4 ml Benzol tropft man bei Raumtemperatur eine benzolische Lösung von 20 mg (0.25 mmol) 10. Während der Zugabe beobachtet man eine Farbänderung von gelb ins rötliche; nach einigen Minuten Nachrühren wird wieder die ursprünglich gelbe Farbe angenommen. Innerhalb von einer Stunde wird Ausfällen eines Produkts beobachtet, das in Benzol, Chloroform und Dichlormethan unlöslich und nur in sehr polarem Medium wie Aceton löslich ist. Es wird in Chloroform/Aceton-Gemischen mehrmals umkristallisiert. Mit Hilfe der analytischen HPLC (Säule B, UV-Detektion) wird mit Hexan/ MTBE/ Isopropanol = 50/47.5/2.5 als Laufmittel (1.5 ml/min) anhand authentischen Materials gezeigt, daß kein 19 entstanden ist. Abtrennen des überschüssigen Tetracyanoethylens erfolgt mittels präparativer HPLC auf Säule D mit Hexan/ MTBE = 50/50 +1.5% Isopropanol als Laufmittel (30 ml/min; UV-Detektion (207 nm); Rt/min : TCNE = 4; 18 = 8.8).

Ausbeute: 40 mg (77% d. Th. bzgl. 10)

Charakterisierung von 18

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): δ/ppm = 2.65 (m, 1H, 4b-H, $J_{4a,b}$ = 19.7 Hz, $J_{3,4b}$ = 4 Hz); 2.92 (m, 1H, 4a-H, $J_{3,4a}$ = 2 Hz, $J_{5,4a}$ = 5 Hz); 5.4 (d, 1H, 1-H, $J_{1,2}$ = 4 Hz); 5.47 (d, 1H, 5-H); 6.05 (m, 1H, 3-H, $J_{2,3}$ = 10 Hz); 6.11 (m, 1H, 2-H, $J_{2,4b}$ = 1 Hz)



$^{13}\text{C-NMR}$ (100,64 MHz, CD_3CN): δ/ppm = 30.34 (t, C-4); 51.12 und 54.95 (s, C-6 und C-7); 81.95 und 86.39 (d, C-1 und C-5); 110.78, 111.92, 112.72, 113.31 (s, CN); 125.00 und 129.40 (d, C-2 und C-3)

Die Multiplizität wird anhand eines "DEPT"-Spektrums ermittelt.

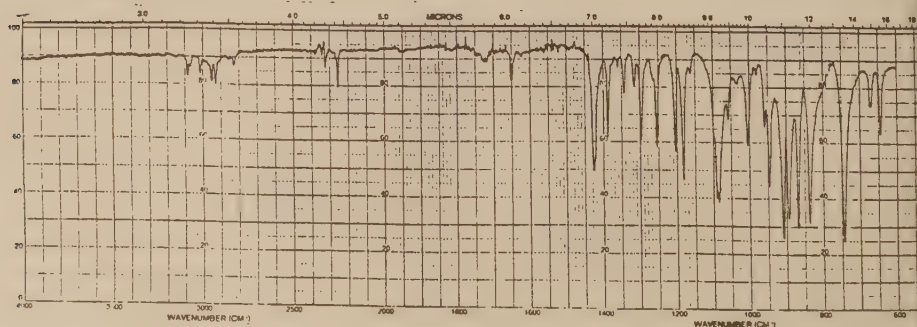
IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3090-3020 (C=C); 2950-2930 (C-C); 2250 (C $\equiv$ N); 1650 (C=C); 1450, 1390, 1340, 1320, 1300 (C-H); 1255, 1205 (C-O); 1180 (C-O-C); 1090, 1080, 1060, 1005 (C-O)

MS (70 eV): m/e = 210 (M^+ , 2 %); 181 ($\text{M}^+ - \text{CHO}$, 1 %); 154 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$, 1 %); 128 (C_6N_4^+ , 5 %); 82 ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}^+$, 100 %)

$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}$ ber.: 210.0542 gef.: 210.0543 (massenspekt.)

Smp. : 175°C

Abb. 46: IR-Spektrum von 18

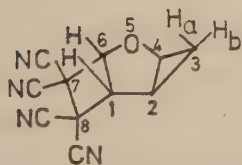


b) Reaktion von 10 mit TCNE in Acetonitril

Zu einer Vorlage von 46.8 mg (0.36 mmol) subl. TCNE in Acetonitril tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung von 30 mg (0.36 mmol) **10** in Acetonitril. Während der Zugabe beobachtet man schlagartig eine Farbänderung von orange-rot ins hellgelbe. Nach 10min. Rühren wird Acetonitril abgezogen; im Produktgemisch lassen sich ^1H -NMR-spektroskopisch **18** und **19** im Verhältnis 1:3 nachweisen. Sie können mit Hilfe der analytischen HPLC auf Säule B mit Hexan/ MTBE/ Isopropanol = 50/47.5/2.5 als Laufmittel (1.5 ml/min) getrennt werden (Rt/min: TCNE = 2.3; **18** = 3.8; **19** = 4.6). Die präparative HPLC-Trennung erfolgt mit Hexan/MTBE = 50/50 + 1.5% Isopropanol als Laufmittel auf Säule D (30 ml/min; Rt/min: TCNE = 11; **18** = 8.8; **19** = 11.5). Ausbeute: 35 mg **19** (46 % bzgl. **10**); 10 mg **18** (13 % bzgl. **10**)

Charakterisierung von 19

^1H -NMR (400 MHz, CD_3CN): δ /ppm = 0.79 (m, 1H, 3a-H, $J_{3a,b}$ = 7 Hz; $J_{2,3a}$ = 4.8 Hz); 1.09 (m, 1H, 3b-H, $J_{3b,2}$ = 10 Hz); 2.13 (quint., 1H, 2-H, $J_{2,4} = J_{2,3a} = 4.8$ Hz); 3.98 (d, 1H, 1-H); 4.49 (dt, 1H, 4-H, $J_{4,2} = J_{4,3b} = 4.8$ Hz; $J_{4,3a} = 1.8$ Hz); 5.02 (d, 1H, 6-H, $J_{1,6} = 6.4$ Hz)



IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3080, 3020 (C=C); 2930 (C-H); 2260 (C $\equiv$ N); 1450, 1360-1340 (m, C-H); 1295, 1280, 1240, 1230 (C-C); 1180, 1115 (C-O-C); 1055, 1030 (C-O)

MS (70 eV): $m/e = 181$ (M^+-CHO , 3%); 154 ($M^+-C_4H_8$, 8%); 128 ($C_6N_4^+$, 26%); 81 ($C_5H_5O^+$, 100%)

M^+ kann nicht identifiziert werden; daher
ist keine MS-Feinbestimmung möglich.

Smp.: $170^\circ C$ (Zersetzung)

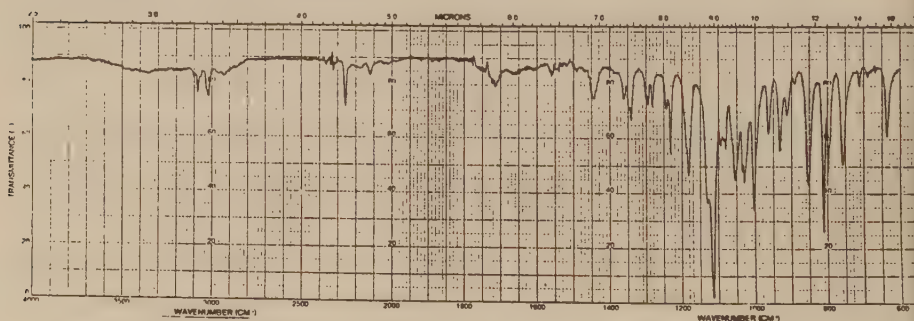


Abb. 47: IR-Spektrum von 19

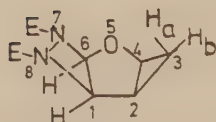
Darstellung der Azodicarbonsäurediethylesteraddukte von Homofuran 10, syn- bzw. anti-5-Oxa-7,8-diaza-tricyclo(4.1.0.0^{2,4})octan-7-,8-dicarbonsäurediethylester 24a bzw. 24b

a) 100 mg (1.22 mmol) 10 und 320 mg (1.84 mmol) Azodicarbonsäurediethylester in 1 ml Benzol-d₆ werden 24 Stunden lang bei 90°C in einer abgeschmolzenen Glasampulle im Ölbad thermolysiert. Das Roh-¹H-NMR-Spektrum deutet auf die Bildung von einem Haupt- (90 %) und einem Nebenprodukt (10 %) hin. Benzol-d₆ wird bei 20°C und reduziertem Druck in eine Trockeneis-Aceton gekühlte Falle abdestilliert. Der in 420 mg Rückstand noch vorhandene überschüssige Azodicarbonsäurediethylester und seine Polymere werden durch mehrmaliges Extrahieren mit Pentan, in dem die Produkte unlöslich sind, entfernt. Das zurückbleibende Produktgemisch (Ausb.: 100 mg, 32 % d. Th.) ergibt das in Abb. 49 gezeigte ¹H-NMR-Spektrum. Wir ordnen dem Hauptprodukt die Struktur 24a zu.

b) In einem weiteren, unter gleichen Bedingungen wie in a) durchgeführten Experiment erhält man zwei Hauptprodukte und ein Nebenprodukt. Das Adduktgemisch wird auf einer Florisilsäule mit Essigester/Hexan = 1/4 als Laufmittel in drei Fraktionen getrennt und jede dieser dünnstschichtchromatographisch (Al₂O₃, neutral, Essigester/Hexan = 1/4) untersucht. Die erste Fraktion (ca. 5-10 %, R_f = 0.46) zeigt im ¹H-NMR-Spektrum deutlich olefinische Protonen. Die zweite Fraktion (ca. 60 %, R_f = 0.25) enthält ein Gemisch aus ca. 20 % 24b und 80 % 24a, während die dritte (ca. 30 %, R_f = 0.28) ausschließlich aus 24b besteht. 24b (¹H-NMR, s. Abb. 50) ist identisch mit

dem in Versuch a) beobachteten Nebenprodukt.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.81 (sept., 1H, 3a-H, $J_{3a,3b}$ = 6.5 Hz, $J_{3a,4}$ = 1.8 Hz, $J_{2,3a}$ = 5.0 Hz); 0.98 (m, 1H, 3b-H, $J_{2,3b}$ = 10 Hz, $J_{3b,4}$ = 5 Hz); $J_{3b,1}$ = 1 Hz); 1.34 (m, 3H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, $J_{\text{CH}_3, \text{CH}_2}$ = 7 Hz); 1.54 (m, 1H, 2-H, $J_{2,4}$ = 5 Hz, $J_{2,1}$ = 2 Hz); 4.28 (m, 5H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, 4-H); 4.72 (br. s, 1H, 1-H); 5.53 (dd, 1H, 6-H, $J_{1,6}$ = 4.8 Hz)



IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3000-2900 (C-H); 1800-1650 (C=O); 1480, 1430, 1400, 1380, 1340 (C-H); 1300, 1260, 1220 (C-O)

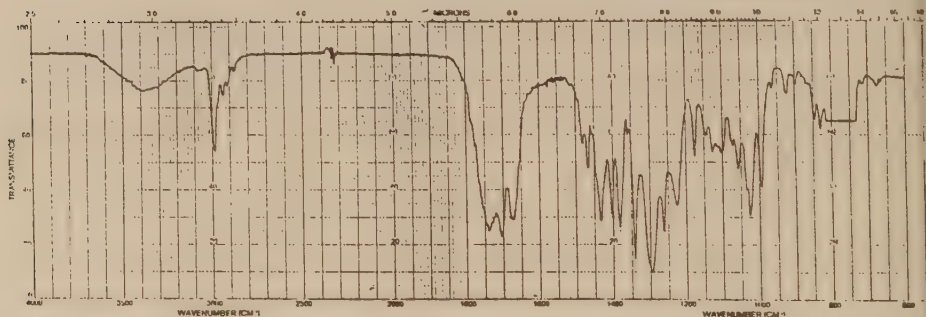
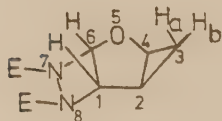


Abb. 48: IR-Spektrum von 24a

MS: M = 256 (M^+ , 14%); 81 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2^+$, 100 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.48 (septett, 1H, 3-H_a, $J_{3a,3b}$ = 7 Hz, $J_{3a,4}$ = 1.8 Hz, $J_{2,3a}$ = 5.5 Hz); 0.94 (m, 1H, 3b-H, $J_{2,3b}$ = 10 Hz, $J_{3b,4}$ = 5 Hz); 1.30 (m, 3H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, $J_{\text{CH}_3, \text{CH}_2}$ = 5.8 Hz); 2.20 (quint., 1H, 2-H, $J_{2,4}$ = 5 Hz); 4.25 (m, 5H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, 4-H); 4.88 (d, 1H,



1-H, $J_{1,6} = 4.5$ Hz); 5.52 (d, 1H, 6-H)

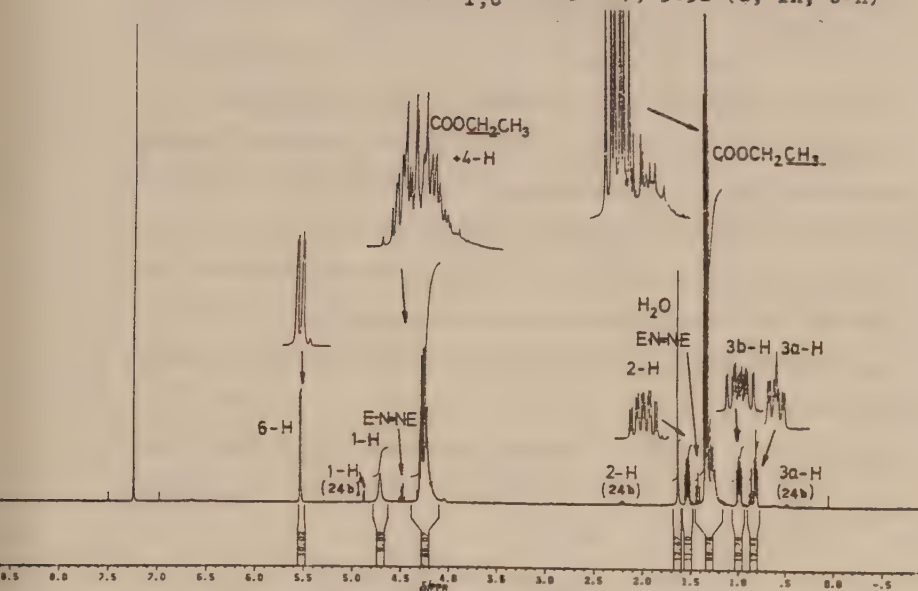


Abb. 49: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von 24a

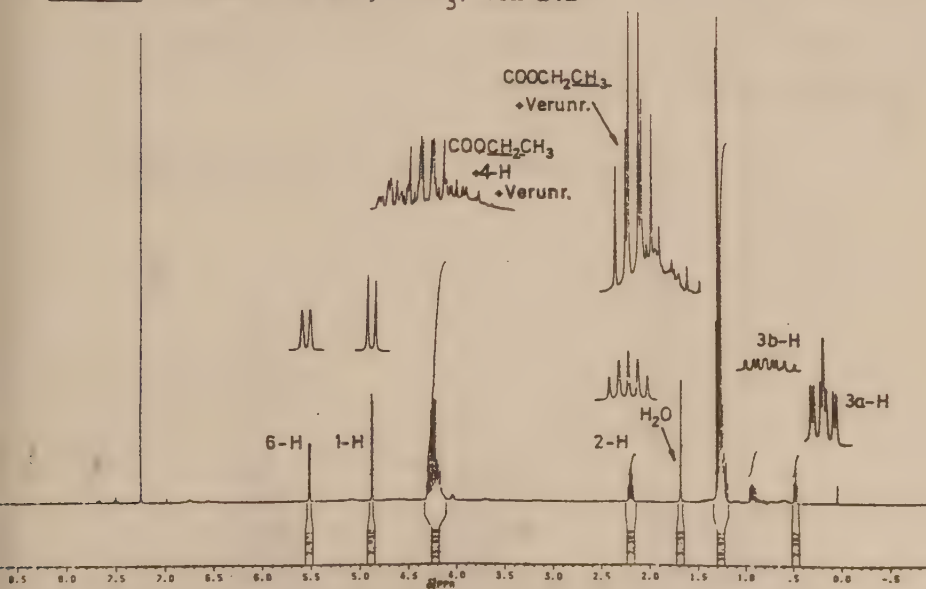


Abb. 50: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von 24b

Reaktion von Homofuran 10 mit Singulett-Sauerstoff, Bildung von cis-2-Formyloxycyclopropancarbaldehyd 22

In einem NMR-Röhrchen, das in einen auf -20°C mit MeOH/Trockeneis gekühlten Quarzdewar taucht, werden 30 mg Homofuran zusammen mit einer Spatelspitze Tetraphenylporphin in CD_2Cl_2 gelöst. Über eine Kapillare leitet man Sauerstoff, der vorher über einen Sicapent-Trockenturm und durch eine Sicherheitswaschflasche geleitet wurde, ein und bestrahlt die Lösung mit einer 1000 W Photolampe. Die daran anschließende ^1H -NMR-Messung lieferte das Spektrum von cis-2-Formyloxycyclopropancarbaldehyd.

^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 1.53$ (m, 1H, 3a-H, $J_{3a,3b} = 8.9$ Hz);
 1.78 (m, 1H, 3b-H); 2.15 (m, 1H, 1-H, $J_{1,2} = J_{1,3a} = 6$ Hz, $J_{3b,1} = J_{1,4} = 4.8$ Hz); 4.58 (m, 1H, 2-H, $J_{2,3b} = 4.7$ Hz, $J_{2,3a} = 6$ Hz); 8.02 (s, 1H, 5-H);
 9.30 (d, 1H, 4-H, $J_{1,4} = 4.8$ Hz)

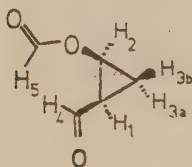
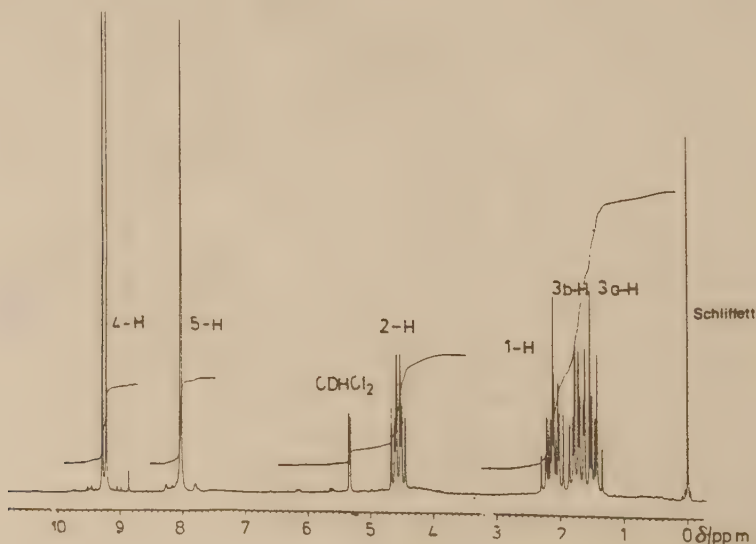


Abb. 51: ^1H -NMR (80 MHz, CD_2Cl_2) von 22



Reaktion von Homofuran 10 mit N-Phenyltriazolindion, Bildung von 23

In einem Zweihalskolben werden 50 mg Homofuran in Ether vorgelegt. Zu dieser Lösung tropft man im Argonstrom bei -80°C eine in Hexan/Ether gelöste äquimolare Menge an N-Phenyltriazolindion. Eine Entfärbung der Lösung tritt erst nach Erwärmen auf Raumtemperatur, dann aber schlagartig, auf. Das Lösungsmittel wird abgezogen; vom Rückstand wird ein ^1H -NMR-Spektrum angefertigt, das auf ein (2+2)-Addukt schließen läßt. Führt man die Reaktion in Benzol bei 20°C durch, so tritt erst nach einer Stunde Entfärbung ein.

^1H -NMR (80 MHz, Aceton- d_6): δ /ppm = 0.78 (m, 1H, 3b-H, $J_{3a,3b}$ = 10 Hz); 0.98 (m, 1H, 3a-H, $J_{2,3a}$ = $J_{3a,4}$ = 2 Hz); 1.75 (m, 1H, 2-H, $J_{2,3b}$ = 10 Hz); 4.28 (m, 1H, 4-H, $J_{2,4}$ = $J_{3b,4}$ = 5 Hz); 4.59 (s, 1H, 1-H); 5.22 (s, 1H, 6-H); 7.5 (m, C_6H_5)

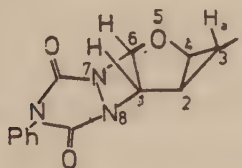
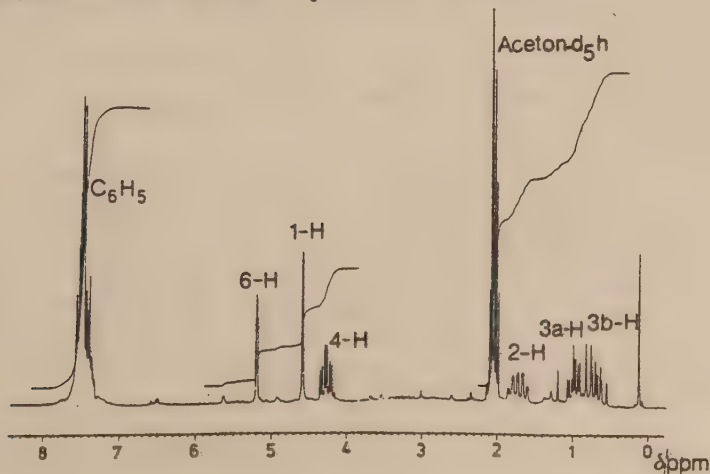


Abb. 52: ^1H -NMR (80 MHz, d_6 -Aceton) von 23

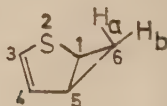


Darstellung von 2-Thiabicyclo(3.1.0)hex-3-en (Homothiophen) 11

In einem Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflußkühler, Tropftrichter und KPG-Rührer werden unter Argon 159.3 g (1.6 mol) Thiophen und 5 g CuCl, das mehrere Stunden an der Ölpumpe bei 100°C getrocknet worden ist, vorgelegt. Während der anschließenden Zugabe von 160 ml einer nach Lit. 72) hergestellten etherischen ca. 1.6 M Diazomethanolösung wird die Reaktionsmischung so weit erwärmt, daß der Ether gerade zu refluxieren anfängt; unterdessen werden zweimal weitere 5 g CuCl hinzugegeben.

Nach dreistündigem Zutropfen wird kurz in der Siedehitze nachgerührt; man läßt abkühlen und filtriert CuCl und gebildetes Cu ab. Ether und Thiophen werden im schwachen Wasserstrahlvakuum abdestilliert; letzteres dabei über eine Füllkörperkolonne und Trockeneis-Dephlegmator im Trockeneisbad aufgefangen. Der Rückstand wird bei 12 Torr und wenig erhöhter Temperatur destilliert; zurück bleibt Polymeres. Das Destillat besteht laut GC-Analyse (Säule B, 80°C, 60 ml/min) aus 35% Thiophen (Rt/s = 489), 59% Homothiophen 11 (972) und 6% 2H-Thiopyran 13 (1072) (Ausbeute an 11,13: 4.6 g (19% bzgl. umgesetzter Diazomethanolösung)). Mittels präparativer Gaschromatographie (Säule K, 85°C) wird das Gemisch getrennt (Rt/min = 11: 28; 13 :32).

¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 0.16 (q, 1H, 6a-H, J_{6a,6b} = 4.4 Hz); 1.10 (m, 1H, 6b-H, J_{5,6b} = 6 Hz, J_{1,6b} = 7.0 Hz); 2.48 (ddd, 1H, 5-H, J_{1,5} = 8 Hz, J_{5,6a} = 4 Hz); 2.92 (m, 1H, 1-H, J_{1,3} = 1.6 Hz, J_{1,6a} =



Reaktion von Homofuran 10 mit N-Phenyltriazolindion, Bildung von 23

In einem Zweihalskolben werden 50 mg Homofuran in Ether vorgelegt. Zu dieser Lösung tropft man im Argonstrom bei -80°C eine in Hexan/Ether gelöste äquimolare Menge an N-Phenyltriazolindion. Eine Entfärbung der Lösung tritt erst nach Erwärmen auf Raumtemperatur, dann aber schlagartig, auf. Das Lösungsmittel wird abgezogen; vom Rückstand wird ein ^1H -NMR-Spektrum angefertigt, das auf ein (2+2)-Addukt schließen läßt. Führt man die Reaktion in Benzol bei 20°C durch, so tritt erst nach einer Stunde Entfärbung ein.

^1H -NMR (80 MHz, Aceton- d_6): δ /ppm = 0.78 (m, 1H, 3b-H, $J_{3a,3b}$ = 10 Hz); 0.98 (m, 1H, 3a-H, $J_{2,3a}$ = $J_{3a,4}$ = 2 Hz); 1.75 (m, 1H, 2-H, $J_{2,3b}$ = 10 Hz); 4.28 (m, 1H, 4-H, $J_{2,4}$ = $J_{3b,4}$ = 5 Hz); 4.59 (s, 1H, 1-H); 5.22 (s, 1H, 6-H); 7.5 (m, C_6H_5)

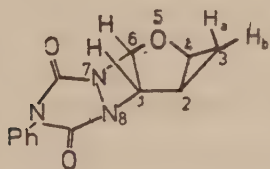
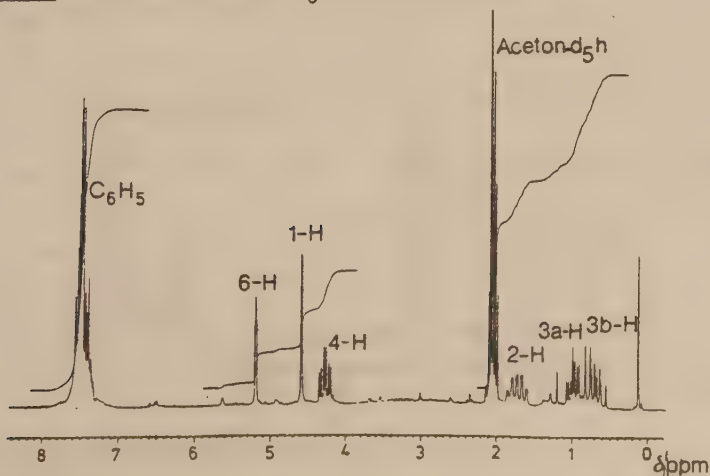


Abb. 52: ^1H -NMR (80 MHz, d_6 -Aceton) von 23

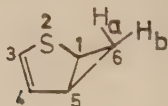


Darstellung von 2-Thiabicyclo(3.1.0)hex-3-en (Homothiophen) 11

In einem Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflußkühler, Tropftrichter und KPG-Rührer werden unter Argon 159.3 g (1.6 mol) Thiophen und 5 g CuCl, das mehrere Stunden an der Ölpumpe bei 100°C getrocknet worden ist, vorgelegt. Während der anschließenden Zugabe von 160 ml einer nach Lit. 72) hergestellten etherischen ca. 1.6 M Diazomethanlösung wird die Reaktionsmischung so weit erwärmt, daß der Ether gerade zu refluxieren anfängt; unterdessen werden zweimal weitere 5 g CuCl hinzugegeben.

Nach dreistündigem Zutropfen wird kurz in der Siedehitze nachgerührt; man läßt abkühlen und filtriert CuCl und gebildetes Cu ab. Ether und Thiophen werden im schwachen Wasserstrahlvakuum abdestilliert; letzteres dabei über eine Füllkörperkolonne und Trockeneis-Dephlegmator im Trockeneisbad aufgefangen. Der Rückstand wird bei 12 Torr und wenig erhöhter Temperatur destilliert; zurück bleibt Polymeres. Das Destillat besteht laut GC-Analyse (Säule B, 80°C, 60 ml/min) aus 35% Thiophen (Rt/s = 489), 59% Homothiophen 11 (972) und 6% 2H-Thiopyran 13 (1072) (Ausbeute an 11,13: 4.6 g (19% bzgl. umgesetzter Diazomethanlösung)). Mittels präparativer Gaschromatographie (Säule K, 85°C) wird das Gemisch getrennt (Rt/min = 11: 28; 13 :32).

¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 0.16 (q, 1H, 6a-H, J_{6a,6b} =



4.4 Hz); 1.10 (m, 1H, 6b-H, J_{5,6b} = 6 Hz, J_{1,6b} = 7.0 Hz); 2.48 (ddd, 1H, 5-H, J_{1,5} = 8 Hz, J_{5,6a} = 4 Hz); 2.92 (m, 1H, 1-H, J_{1,3} = 1.6 Hz, J_{1,6a} =

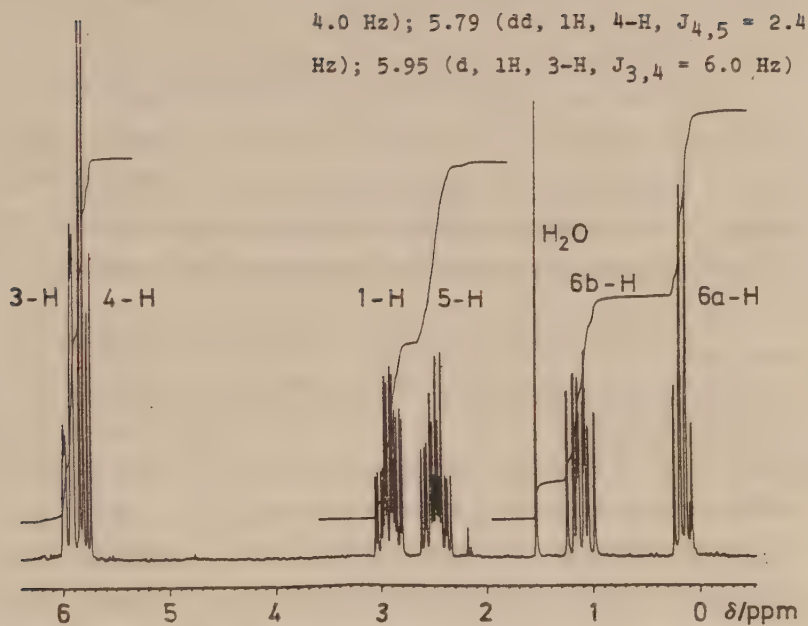


Abb. 53: ^1H -NMR-Spektrum (80 MHz, CDCl_3) von 11

^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 3.20$ (d, 2H, 2-H, $J_{2,3} = 6$ Hz;
5.38-6.28 (m, 4H, 3-, 4-, 5-, 6-H)

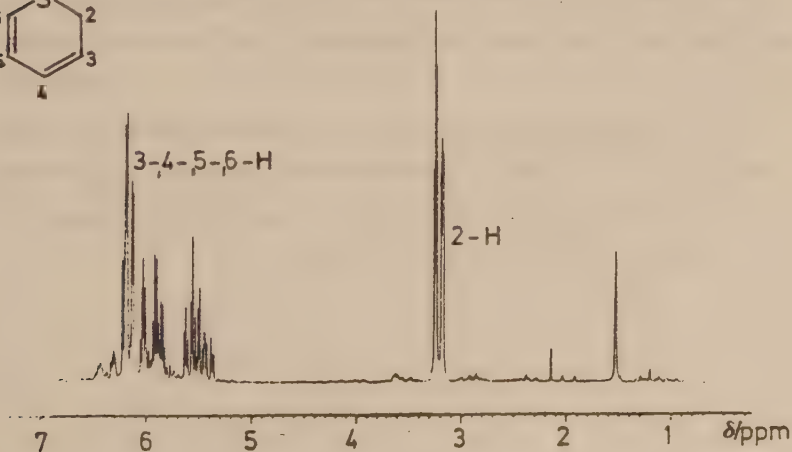
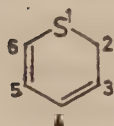


Abb. 54: ^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3) von 13

Thermolyse von Homothiophen 11

a) in Lösung

Je eine Lösung von 4.5 mg 11 in 0.5 ml Aceton mit 2.6 mg p-Xylol als Standard wird zum einen bei 70°C 12 Stunden lang in einer abgeschmolzenen Ampulle und zum andern bei 70°C und 7 kbar 20 Stunden lang im Autoklaven thermolysiert. In beiden Fällen läßt sich gaschromatographisch anhand des Standards keine Veränderung des Homothiophens 11 beobachten. Thermolysiert man Homothiophen in Chloroform, so erhält man bei 70°C nach etwa 20-stündiger Thermolyse vollständig Umlagerung zu 2H-Thiopyran 13.

b) im Strömungssystem

Die Thermolysen werden durchgeführt in einem senkrecht stehenden, mit Hexamethyldisilazan desaktivierten 30 cm langen Quarzrohr, das von einem Muffelofen umgeben ist (Strömungssystem). Das braun gefärbte Thermolysat wird in einem Lösungsmittel, das sich in dem das Ende des Quarzrohres abschließenden Spitzkolben befindet, aufgefangen und gaschromatographisch (Säule B, 90°C, Rt/sec: 11: 510; 13:550) sowie ¹H-NMR-spektroskopisch analysiert. Der Versuch, 2H-Thiopyran 13 von 11 und den Nebenprodukten gaschromatographisch (Säule K, 60°C) abzutrennen, scheiterte wegen Polymerisation von 13 auf der Säule. Die im ¹H-NMR-Spektrum zu beobachtenden Verunreinigungen konnten bisher nicht identifiziert werden.

Tab. 31: Thermolysen von 11 im Strömungssystem

T/°C	p/torr	Produktzusammensetzung		
		11/%	13/%	Nebenprod./%
500	1	35	55	10
550	1 ^{*)}	6	84	10
600	1	0	90	10

^{*)} Aus 130 mg 10 erhielt man bei dieser Thermolyse 85 mg des Gemisches der angegebenen Zusammensetzung (Ausb.: 65%).

c) Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums von 11
 Das ^1H -NMR-Spektrum von 11 (DMSO- d_6 , 80 MHz) ist temperaturabhängig. Ab einer Temperatur von 80°C verbreitern sich die den Protonen 6a- und 6b-H zugeordneten Signale. Am Koaleszenzpunkt von 120°C verschmelzen beide Signale, um oberhalb dieser Temperatur in ein schärfer werdendes Singulett überzugehen. Die den olefinischen Wasserstoffen 3- und 4-H zugeordneten Signale zeigen keine derartige Temperaturabhängigkeit (s. Abb. 27, S. 99).

Bei der Koaleszenztemperatur von 120°C läßt sich mit Hilfe der Näherungsformel $k_{\text{koal.}} = \pi \cdot \delta \nu / \sqrt{2}$ die Austauschgeschwindigkeit von 6a-H und 6b-H und damit die Gibbs-Aktivierungsenergie abschätzen.

langsamer Austauschbereich: $\delta \nu = \nu_{6a-H} - \nu_{6b-H} = 92.4 \text{ Hz}$

120°C: $k_{\text{koal.}} = 2.22 \cdot 92.4 \text{ s}^{-1} = 205 \text{ s}^{-1}$

$\Delta G^* = 19.04 \text{ kcal/mol}$

Photolyse von Homothiophen 11

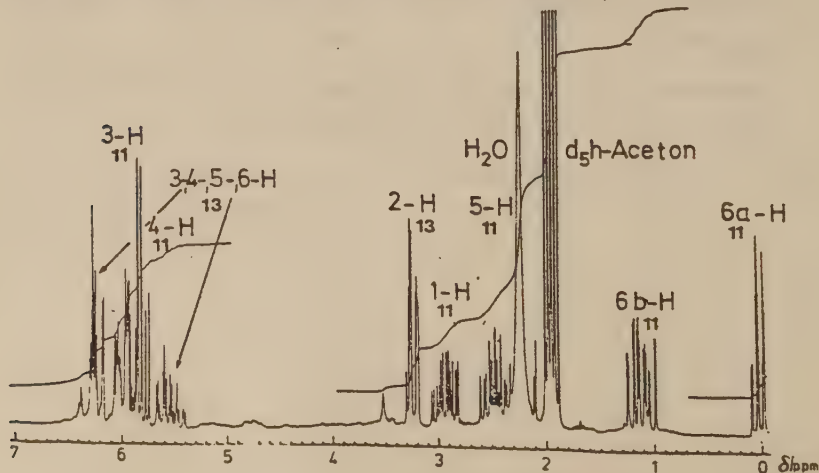
Die Bestrahlung von 11 erfolgt in einem Quarz-NMR-Röhrchen mit Acetonitril als Lösungsmittel bei 254 nm im Rayonet-Reaktor. Die Produktanalyse wird mit p-Xylol als innerem Standard gaschromatographisch (Säule B, 90°C) durchgeführt. Die Proben werden jeweils entgast und unter Argon verschlossen. Nach zweistündiger Bestrahlung wird die Lösung dunkelgelb, so daß die Reaktion zum Stillstand kommt und die Abnahme der Konzentration an 11 nur auf Polymerisation zurückzuführen ist.

Tab. 32: Produktanalyse bei der Bestrahlung von 11

t/h	11/%	13/%	11/St.	13/St	PA%
0	95.0	5.0	0.78	0.0411	100
2	63.0	37.0	0.4749	0.2791	91.8
4	57.9	42.1	0.3732	0.2711	78.5
6	55.3	44.7	0.3201	0.2584	70.5
11.5	51.8	48.2	0.2590	0.2410	60.9

Die Produktanalyse erfolgt außerdem auch ^1H -NMR-spektroskopisch (11 : 13 = 58 : 42; s. Abb. 55)

Abb. 55: ^1H -NMR (80 MHz, Aceton- d_6): Photolyse von 11



Darstellung der Fumarsäuredinitriladdukte von Homothiophen 11
8-Thiabicyclo(3.2.1)oct-2-en-endo-6,-exo-7-bzw. -exo-6,-endo-7
-dicarbonitril 27a und 27b

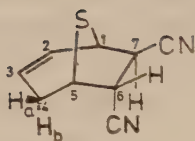
142.6 mg (1.45 mmol) Homothiophen 11, das zu 10% mit 2H-Thiopyran 13 verunreinigt ist, und 395.5 mg (5.1 mmol) Fumaronitril werden 65 Stunden lang bei 6.8 kbar und 105°C in Aceton bis zum vollständigen Umsatz von 11 thermolysiert. Das bräunlich gefärbte Produktgemisch wird auf einer Florisil-Säule mit Essigester/ Hexan = 3/1 als Laufmittel von Polymerem abgetrennt. Dabei erfolgt eine Trennung in zwei Fraktionen, die im Verhältnis 9:1 zueinander stehen; die Gesamtmenge der beiden Fraktionen vor der Trennung beträgt 200 mg (78% der theoretischen Ausbeute bzgl. 11).

Die kleinere Fraktion erweist sich aufgrund seines ^1H -NMR-Spektrums als das Fumaronitril-Addukt 28 des 2H-Thiopyrans 13, die größere als ein Isomergemisch aus 27a und 27b im Verhältnis 3:1. 27a und 27b lassen sich mit Hilfe der HPLC (RI-Detektion) auf Säule A mit Hexan/ MTBE = 70/30 als Laufmittel bei einem Durchfluß von 1.5 ml/min analytisch trennen (Rt/min = 27a: 5.5; 27b: 6.2). Die präparative Trennung erfolgt mittels HPLC auf Säule D mit gleichem Laufmittel (Durchfluß 17 ml/min; RI-Detektion; Rt/min = 27a: 13.7; 27b: 15.6).

Ausbeute: 60 mg 27a (24% bzgl. 11 nach HPLC-Trennung)

20 mg 27b (8%)

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ /ppm: 2.68 (m, 1H, 4b-H, $J_{2,4b} = 2$ Hz);
 2.74 (m, 1H, 4a-H, $J_{4a,4b} = 19$ Hz);
 3.73 (ddd, 1H, 6-H, $J_{6,5} = 6.3$ Hz,



$J_{6,4a} = 1 \text{ Hz}$; 3.74 (d, 1H, 7-H, $J_{6,7} = 3.5 \text{ Hz}$); 3.86 (d, 1H, 1-H, $J_{1,2} = 7.0 \text{ Hz}$); 4.07 (m, 1H, 5-H, $J_{5,4a} = 3.8 \text{ Hz}$, $J_{5,3} = J_{5,4b} = 1.3 \text{ Hz}$); 5.70 (doubl. v. tripl., 1H, 3-H, $J_{3,4a} = 4 \text{ Hz}$, $J_{3,4b} = 3 \text{ Hz}$); 6.20 (m, 1H, 2-H, $J_{2,3} = 10.0 \text{ Hz}$, $J_{2,4a} = 2.1 \text{ Hz}$)

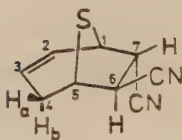
IR (KBr): 3050-2820 (C=C-H, C-H); 2250 (C=N); 1650 (C=C); 1430, 1380, 1345, 1335 (C-H); 1260, 1240, 1220, 1180 (C-S)

MS: $m/e(70 \text{ eV}) = 176 (M^+, 50\%); 149 (M^+-\text{HCN}, 4 \%); 143 (M^+-\text{SH}, 4\%); 98 (C_5H_5S^+, 100\%)$

Smp.: 130°C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 2.35$ (m, 1H, 4b-H, $J_{2,4b} = J_{5,4b} = 2 \text{ Hz}$); 2.78 (m, 1H, 4a-H, $J_{4a,4b} = 19 \text{ Hz}$, $J_{2,4a} = 2 \text{ Hz}$); 3.38 (d, 1H, 6-H, $J_{6,7} = 6.0 \text{ Hz}$); 3.57 (dd, 1H, 7-H, $J_{1,7} = 5 \text{ Hz}$); 3.92 (br. t, 1H, 1-H, $J_{1,2} = 7 \text{ Hz}$); 4.02 (m, 1H, 5-H, $J_{5,4a} = 3.5 \text{ Hz}$); 5.72 (doubl. v. tripl., 1H, 3-H, $J_{3,4a} = 4 \text{ Hz}$, $J_{3,4b} = 3 \text{ Hz}$); 6.22 (m, 1H, 2-H, $J_{2,3} = 10 \text{ Hz}$)

MS: $m/e(70 \text{ eV}) = 176 (M^+, 50 \%); 149 (M^+-\text{HCN}, 8 \%); 143 (M^+-\text{SH}, 4 \%); 98 (C_5H_5S^+, 100 \%)$



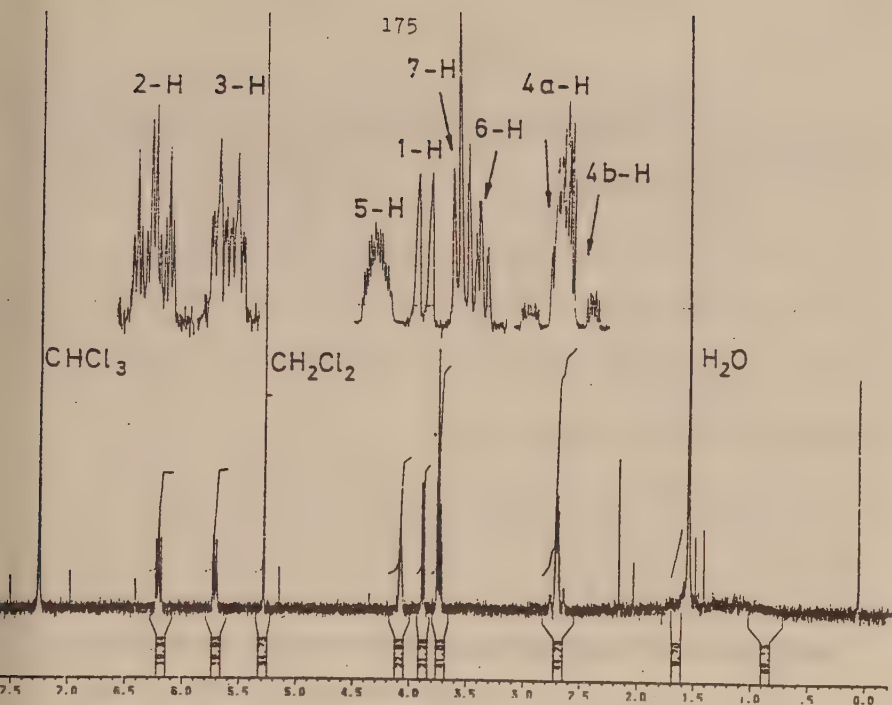


Abb. 56: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von 27a

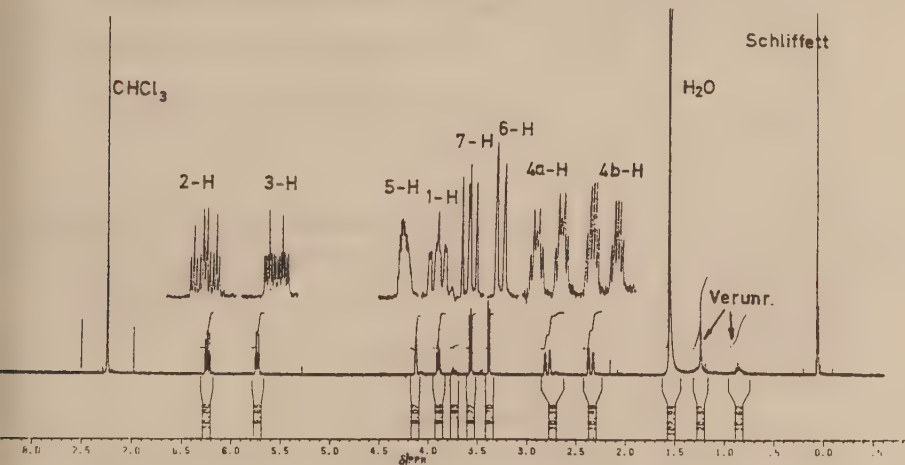


Abb. 57: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von 27b

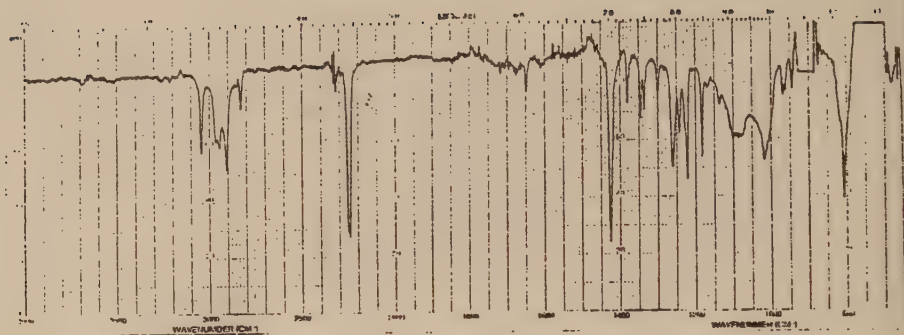
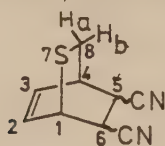


Abb. 58: IR-Spektrum von 27a

Das Nebenprodukt erweist sich als ein Diels-Alder-Addukt von Thiopyran an Fumaronitril; das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sieht dem des Adduktes von 13 mit NPMI sehr ähnlich (s. Lit. 24, s. S. 177).

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, Aceton- d_6): δ/ppm = 3.07 (m, 2H, 8a,b-H); 3.48



(t, 1H, 5-H, $J_{4,5\text{H}} = 4 \text{ Hz}$); 3.82
(dd, 1H, 6-H, $J_{5,6} = 4 \text{ Hz}$); 3.95
(m, 1H, 4-H); 4.28 (ddd, 1H, 1-H,
 $J_{1,6} = 3 \text{ Hz}$); 6.58 (t, 1H, 3-H,
 $J_{3,4} = 7 \text{ Hz}$); 6.87 (t, 1H, 2-H,
 $J_{2,3} = 7.5 \text{ Hz}$; $J_{1,2} = 7 \text{ Hz}$)

Darstellung des N-Phenylmaleinimidadduktes von Homothiophen 11:
exo-N-Phenyl-8-thia-bicyclo(3.2.1)oct-2-en-6,7-dicarbonsäure-
imid 25 und von 2H-Thiopyran: endo-N-Phenyl-7-thiabicyclo
(2.2.2)oct-2-en-5,6-dicarbonsäureimid 26

173 mg (1 mmol) N-Phenylmaleinimid und 96 mg (1 mmol) Homothiophen werden 60 Stunden lang bei 90°C in Aceton in einer abgeschmolzenen Glasampulle thermolysiert. Nach Abziehen des

Lösungsmittels erhält man 170 mg Rohprodukt; dies wird auf einer Florisil-Säule (200-300 mesh) mit Essigester/ Hexan = 1/3 als Laufmittel (8 ml /min) in zwei Fraktionen getrennt; die erste (Rt/min: 30) enthält 117 mg N-Phenylmaleinimid (68 % des eingesetzten Materials), die zweite (45) umfaßt 10 mg von 25.

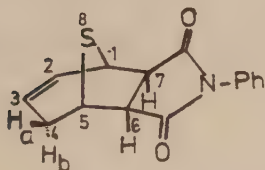
Ausbeute: 10 mg 25 nach 60-std. Thermolyse (4% d. Th.)

In einem weiteren Ansatz werden die gleichen o. g. Mengen 35 Stunden lang bei 90°C in Chloroform als Lösungsmittel in einer abgeschmolzenen Ampulle thermolysiert. Die erhaltenen 270 mg Rohprodukt werden auf einer Florisil-Säule mit Dichlormethan/ Essigester = 100/1 (8 ml/min) in zwei Fraktionen getrennt. Aus der ersten (Rt/min= 45) werden 15 mg 25, aus der zweiten (60 min) 140 mg 26 isoliert.

Ausbeute: 140 mg 26 (52% d. Th.), 15 mg 25 (5% d. Th.)

Die spektroskopischen Daten von 26 entsprechen den aus der Literatur ²⁴⁾ bekannten.

¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 2.34 (m, 1H, 4b-H, J_{4b,5} = 2 Hz); 2.78 (m, 1H, 4a-H, J_{4a,4b} = 19.2 Hz, J_{4a,5} = 2 Hz); 3.46 (d, 1H, 7-H); 3.81 (d, 1H, 6-H, J_{6,7} = 6.8 Hz); 4.06 (d, 1H, 1-H, J_{1,2} = 7 Hz); 4.22 (m, 1H, 5-H); 5.59 (dubl. v. tripl., 1H, 3-H, J_{3,4a} = J_{4b,3} = 4 Hz, J_{3,5} = 2 Hz); 6.33 (m, 1H, 2-H, J_{4b,2} = J_{4a,2} = 2 Hz, J_{2,3} = 9.6 Hz); 7.2 - 7.5 (m, 5H, Ph)



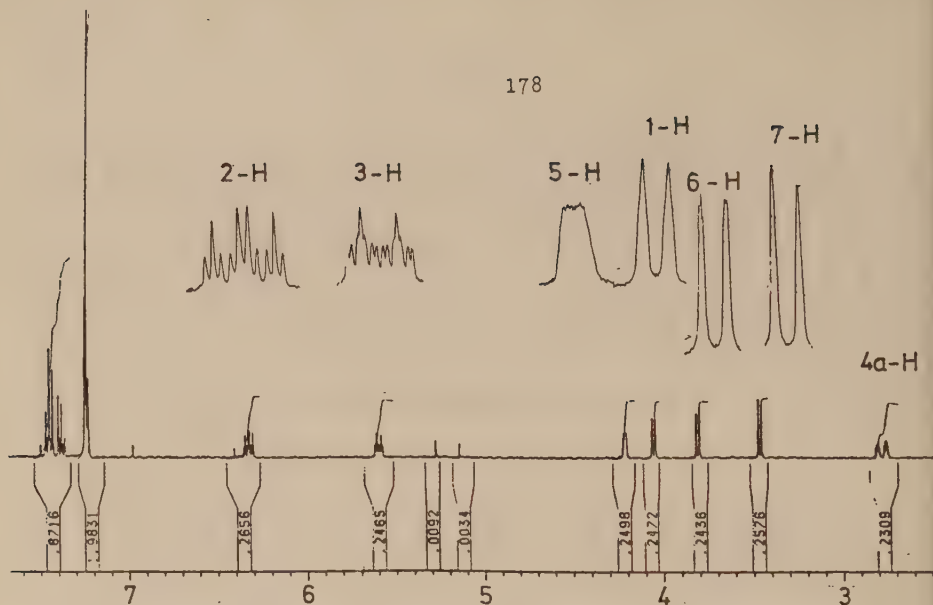


Abb. 59: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von 25

IR (KBr): 3030 (C=C-H); 3000-2900 (C-H); 1780, 1710 (O=C-N-C=O);
1600 (C=C); 1500 (arom. C=C); 1390 (C-H an C=O);
1240-1175 (C-O); 750, 690 (arom. C-H); 725 (HC=CH)

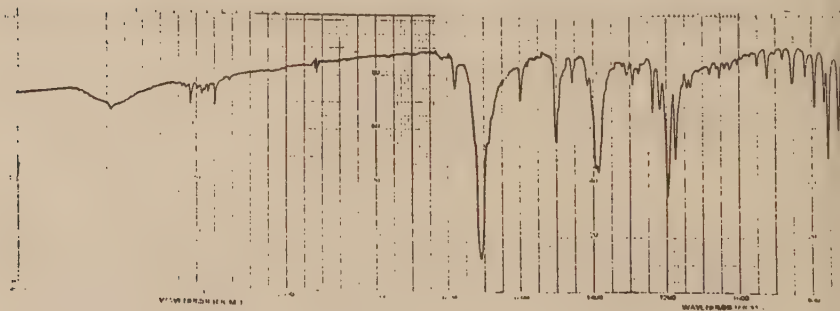


Abb. 60: IR-Spektrum von 25

MS: m/e (70 eV) = 271 (M^+ , 62 %); 174 ($\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_5\text{S}$, 6 %); 97 (C_5H_5 , 100 %)

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$ ber.: 271.0667 gef.: 271.0670 (massenspekt.)

Smp.: 200°C

Darstellung der Tetracyanoethylenaddukte von Homothiophen 11
8-Thiabicyclo(3.2.1)oct-2-en-exo-6,7-endo-6,7-tetracarbonitril
29 und 5-Thiatricyclo(4.1.0.0^{2,4})octan-7,7,8,8-tetracarboni-
tril 30

a) Reaktion von 11 mit TCNE in Benzol

In Benzol werden 58.6 mg (0.49 mmol) sublimiertes TCNE vorgelegt; mit einer Spritze werden 44.5 mg (0.454 mmol) 11 - in Benzol gelöst - durch ein Septum dazugetropft. Dabei wird die ursprünglich gelbe Lösung von TCNE in Benzol intensiv dunkelgrün gefärbt. Nach längerem Rühren schlägt die Farbe ins Rot um; das Produkt fällt aus. Nach Abdestillieren des Benzols wird der Rückstand in Essigester umkristallisiert, dann in Methylenchlorid gelöst und mit Hilfe der HPLC analysiert (Säule A, Hexan/MTBE = 50/50 + 1 % Isopropanol, 1.5 ml/min; RI-Detektion; Rt/min: 4.1 (29)); offenbar ist nur 29 entstanden. Die präparative Reinigung erfolgte auf HPLC-Säule C mit Hexan/MTBE = 50/50 + 1 % Isopropanol (13 ml/min; Rt/min: 10.6 (29)).

¹H-NMR (80 MHz, d₆-Aceton): δ /ppm = 3.00 (m, 2H, 4a-, 4b-H);
 5.00 (m, 2H, 1-, 5-H); 6.05 (m, 1H, 3-H, $J_{2,3} = 10$ Hz); 6.20 (m, 1H, 2-H)

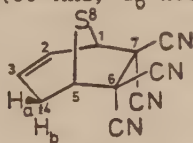
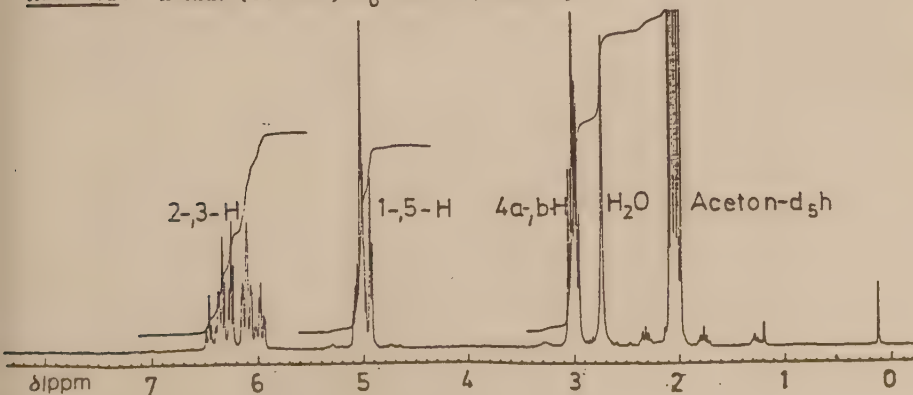


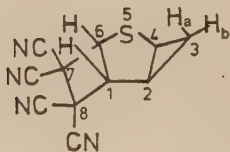
Abb. 61: ¹H-NMR (80 MHz, d₆-Aceton) von 29



b) Reaktion von 11 mit TCNE in Acetonitril

In Acetonitril werden 59 mg (0.46 mmol) sublimiertes TCNE vorgelegt; zu dieser sehr schwach gelb gefärbten Lösung gibt man eine Lösung von 46 mg (0.47 mmol) 11 in Acetonitril. Während des Zutropfens wird ein blau-violetter Komplex durchlaufen; es tritt schließlich eine intensive dunkelgrüne Färbung ein, die nach einigen Minuten Rühren wieder ins Gelb umschlägt. Acetonitril wird abdestilliert und der in Methylenchlorid lösliche Rückstand mit Hilfe der HPLC analysiert (Säule A, Hexan/MTBE = 50/50 + 1 % Isopropanol; 1.5 ml/min; RI-Detektion: R_t/min = 6.5 (30), 7.8 (29)). Im Produktgemisch können $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch 29 und 30 im Verhältnis 17:83 identifiziert werden. Die präparative Trennung erfolgt mittels der HPLC auf Säule C mit Hexan/MTBE = 50/50 + 1 % Isopropanol (13 ml/min; R_t/min : 9.4 (30), 10.6 (29)).

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, d_6 -Aceton): δ/ppm = 0.80 (m, 1H, 3a-H, $J_{3a,b}$ = 10 Hz, $J_{2,3a}$ = 5.5 Hz); 1.45



(m, 1H, 3b-H, $J_{2,3b}$ = 9 Hz, $J_{3b,4}$ = 6 Hz); 2.55 (m, 1H, 2-H, $J_{2,4}$ = 5.5 Hz); 2.95 (m, 1H, 4-H, $J_{3a,4}$ = 3 Hz); 4.47 (d, 1H, 1-H, $J_{1,6}$ = 8 Hz); 5.05 (d, 1H, 6-H)

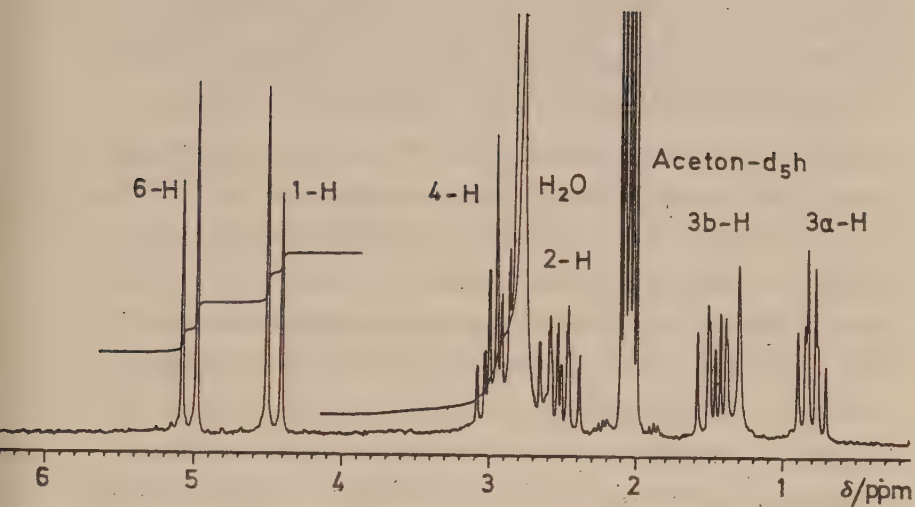


Abb. 62: ^1H -NMR (80 MHz, d_6 -Aceton) von 30

Kinetische Analyse der Cycloaddition von rac. Homofuran 10 mit Fumaronitril (FN) bzw. N-Phenylmaleinimid (NPMI) bei 70°C in Abhängigkeit von Abfängerkonzentration sowie vom Druck

Für die Kinetik werden Fumaronitril (FN) umkristallisiert und N-Phenylmaleinimid (NPMI) bei einer Badtemperatur von 100°C und bei 12 Torr frisch sublimiert und getrocknet; das Homofuran wird kurzwegdestilliert. Eine wichtige Voraussetzung der Kinetik ist es, daß bei den gewählten Bedingungen die Konzentration des Abfängers nicht durch Polymerisation verringert wird. Um dies zu überprüfen, wird je eine Probe mit einer genau eingewogenen Menge an Dienophil und Dioxan als Standard in d_6 -Aceton gelöst und 10 Stunden lang bei 7 kbar und 70°C in abgeschmolzenem, mit Argon gespültem Teflonschrumpfschlauchgefäß im eingangs beschriebenen Autoklaven thermolysiert. Das aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum zeigt jeweils im Vergleich zum Nullspektrum anhand der Integration der Signale, daß keine Polymerisation des Abfängers stattgefunden hat.

Als Lösungsmittel darf in gar keinem Fall Chloroform oder ein anderes Säurespuren enthaltendes Lösungsmittel gewählt werden, um die beobachtete katalytisch bedingte Verringerung der Homofuran - Konzentration zu vermeiden. Wir haben uns für Aceton entschieden, zum einen wegen der guten Löslichkeit der Abfänger, zum anderen aber auch deswegen, weil es mit seinem niedrigen Schmelzpunkt im Gegensatz zum alternativen Acetonitril bei den drastischen Versuchsbedingungen (7 kbar, 70°C) noch nicht ausfällt.

Eine Reaktion von möglicherweise in Aceton vorhandenen gerin-

gen Mengen an Wasser mit N-Phenylmaleinimid zu Maleinsäure und Anilin kann nicht beobachtet werden, ebenso nicht eine Reaktion mit Fumaronitril. Die Identität der unter Druck gebildeten Produkte wird ^1H -NMR-spektroskopisch und mittels HPLC mit authentischem Material festgestellt. Eine Isomerisierung des Fumaronitrils ist auszuschließen, was leicht anhand einer GC-Analyse nachgewiesen werden kann (s. S. 147). Die in den Tabellen angegebenen nicht korrigierten Thermolysezeiten der bei hohem Druck durchgeführten Kinetiken beziehen sich auf die Summe von Aufheiz- und Thermolysezeit des Autoklaven. Nach dieser Zeit wird der Ofen jedesmal geöffnet, heruntergedreht und verschlossen, so daß der nun freihängende Autoklav immer mit der gleichen Temperaturkurve abkühlt. Weiterhin ist der Fehler, den man durch das Nichtberücksichtigen der Abkühlzeit zur Bestimmung der Thermolysezeit macht, sehr gering, da der Autoklav sich innerhalb von 45 min um 20°C auf 50°C abkühlt, bei der die Reaktion keine Rolle mehr spielt. Die Berücksichtigung der Aufheizzeit wird auf den Seiten 187 und 189 diskutiert (s. a. Anhang).

Die Druckproben werden wie folgt hergestellt: In einem 1 ml Eichkölbchen wird eine bekannte Menge an Abfänger eingewogen und mit d_6 -Aceton auf 1 ml aufgefüllt; davon wird genau die Hälfte mit einer Spritze entnommen und mit $20\ \mu\text{l}$ einer Lösung von einer eingewogenen Menge an 10 in d_6 -Aceton verdünnt. Die daraus resultierenden Konzentrationen an Abfänger und Homofuran entsprechen den in den Tabellen angegebenen Molaritäten. Jede so hergestellte Probe wird zum Entgasen in eine Ampulle und von dort unter Schutzgas in ein argonisiertes Te-

flongefäß überführt. Nach dem Druckexperiment transferriert man sie in ein NMR-Röhrchen, um sie direkt vermessen zu können.

Sämtliche in den Tabellen 33 - 40 aufgeführten beobachteten k-Werte sind errechnet nach einer Reaktionskinetik pseudo-erster Ordnung: $k_{\text{obs.}} = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{[10]_0}{[10]_t}$, wobei $k_{\text{obs.}}$ sich im Fall der kinetischen Analyse unter Druck auf die um die Totzeit des Autoklaven korrigierte Reaktionszeit bezieht.

Bei Reaktionen mit niedriger Abfängerkonzentrationen führen die Auswertungen nach einer Kinetik 2. und pseudo- 1. Ordnung im Rahmen der ^1H -NMR-Meßgenauigkeit zum etwa gleichen Ergebnis.

1) mit Fumaronitril

a) bei Normaldruck im Schmelzpunktröhrchen

Die Lösung von frisch destilliertem rac. Homofuran 10 und frisch sublimiertem Fumaronitril (FN) in Aceton mit Tetrahydropyran (THP) als innerer Standard wird in den in Tab. 33 angegebenen Zeiten und Konzentrationen bei $(70.0 \pm 0.1)^{\circ}\text{C}$ jeweils in einem abgeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen im Heißluftthermostaten thermolysiert. Die Abnahme von 10 wird gaschromatographisch gegen den inneren Standard THP verfolgt. Die Konzentration an FN bleibt jeweils innerhalb der Meßgenauigkeit der GC-Analyse konstant (Säule A; 25°C ; $R_t/s = 285$ (10), 323 (THP), 450 (FN)).

Tab. 33: Zeit- und Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion von 10 mit FN bei 70°C , 1 bar, $[10]/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} = 0.056$

t/min	Konzentration von 10/%			
0	100.00	100.00	100.00	100.00
1680	93.25	89.53	85.05	75.24
4372	83.19	72.97	68.18	50.02
10080	70.61	52.93	38.40	22.30
FN/mol·l ⁻¹	0.601	1.193	1.742	2.375
k _{obs.} ·10 ⁶ /s ⁻¹	0.571±0.061	1.053±0.051	1.578±0.044	2.462±0.058
r	0.9950	0.9977	0.9992	0.9994

b) bei verschiedenen Drücken im Autoklaven

Die Lösung von rac. Homofuran 10 und Fumaronitril in Aceton-d₆ wird im Autoklaven bei den in Tab. 34 - 40 angegebenen Drücken und Zeiten thermolysiert. Die Produktanalyse erfolgt bei den

Druckthermolysen mit 0.25, 4.83 und 7.08 kbar jeweils ^1H -NMR-spektroskopisch und bei der mit 6.8 kbar gaschromatographisch. Die ^1H -NMR-Analyse beruht im Fall der Kinetik bei 0.25 und 4.83 kbar auf 80 MHz-Spektren durch Integration der Signale bei $\delta = 5.33$ (10, 4-H); 4.49 (10, 1-H); 0.63 (10, 6b-H); -0.16 (10, 6a-H); 4.70 - 5.15 (15a,b, 1-,5-H); 3.58-4.05 (15a,b, 6-,7-H), dagegen im Fall der Kinetik bei 7.08 kbar auf 400 MHz-Spektren jeweils durch Integration der Signale bei $\delta = 6.23$ (10, 3-H); 5.35 (10, 4-H); 4.48 (10, 1-H); 6.05 (15a,b, 2-H); 5.82 (15a,b, 3-H); 5.02 (15a, 5-H); 4.88 (15b, 1-,5-H); 4.77 (15a, 1-H); 3.94 (15a, 6-H); 3.78 (15a, 7-H); 3.65 (15b, 6-,7-H); 2.73 (15a,b, 4a-H); 2.28 (15a,b, 4b-H). Im 400 MHz-Spektrum läßt sich das intensive Singulett der Fumaronitrilwasserstoffe durch die im Anhang beschriebene NMR-Pulstechnik unterdrücken, so daß eine genaue Integration der Signale von 10 und den Addukten 15a und 15b möglich ist (s. Abb. 13, S. 52). Bei der gaschromatographischen Analyse wird jeweils von jeder Lösung unterschiedlicher FN-Konzentration die Nullprobe und die unter Druck thermolysierte Probe auf der GC-Säule A (60°C, Rt/s: 240 (10), 290 (FN)) analysiert. Wir bestimmten das Verhältnis der Peakflächen 10/FN vor und nach der Thermolyse, um daraus anhand des Gewichtsverhältnisses 10/FN der Nullprobe die Abnahme der Konzentration von 10 und FN bestimmen zu können.

Um den Umsatz während der Aufheizphase des Autoklaven und daraus die Totzeit t_{tot} zu bestimmen, wird eine Probe von 10 und FN ($[10]_0 = 0.086 \text{ mol/l}$, $[FN] = 2.0 \text{ mol/l}$) solange bei 7 kbar erhitzt, bis im Autoklaven die Temperatur von 70.0°C erreicht wird: Aufheizzeit $t_a = 193 \text{ min}$. Nach dieser Zeit haben sich entsprechend der $^1\text{H-NMR}$ -Analyse 10.1 % 10 zu den Addukten 15a und 15b umgesetzt. Unter Zuhilfenahme des in Tab. 36 angegebenen Umsatzes nach 1027 min läßt sich aus der im Anhang abgeleiteten Gleichung (1) die korrigierte Reaktionszeit $t_{\text{korrr.}}$ und damit $t_{\text{tot}} = t - t_{\text{korrr.}} = 6610 \text{ s}$ berechnen.

Tab. 34: Thermolyse von 10 mit FN bei 250 bar, 70°C , 2405 min
 $t/\text{s} = 144300$; $t_{\text{corr.}}/\text{s} = 137690$; $[10]_0/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1} = 0.098$

$\text{FN}_0/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$[10]_t/\%$	$k_{\text{obs.}}\cdot 10^6/\text{s}^{-1}$
1.019	90.68 ± 2.33	0.711 ± 0.181
1.497	84.70 ± 2.72	1.206 ± 0.232
1.998	75.42 ± 0.64	2.049 ± 0.062
2.575	71.57 ± 1.67	2.429 ± 0.173

Tab. 35: Thermolyse von 10 mit FN bei 4.83 kbar, 70°C , 604 min
 $t/\text{s} = 36240$; $t_{\text{corr.}}/\text{s} = 29630$; $[10]_0/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1} = 0.098$

$\text{FN}_0/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$[10]_t/\%$	$k_{\text{obs.}}\cdot 10^5/\text{sec}^{-1}$
0.251	96.23 ± 0.44	0.132 ± 0.015
0.515	91.11 ± 1.04	0.315 ± 0.038
1.004	81.60 ± 2.67	0.686 ± 0.108
1.549	67.45 ± 1.10	1.329 ± 0.055
2.600	60.90 ± 0.71	1.674 ± 0.040
2.645	52.80 ± 1.02	2.155 ± 0.065

Tab. 36: Thermolyse von 10 mit FN bei 7.08 kbar, 70°C, 1027 min

$t/s = 61620$; $t_{\text{corr.}}/s = 55010$; $[10]_0/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1} = 0.1544$

$[FN]_0/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$[10]_t/\%$	$k_{\text{obs.}}\cdot 10^5/\text{s}^{-1}$
0.129	94.65±1.15	0.099±0.022
0.257	86.50±0.57	0.264±0.012
0.506	72.02±1.30	0.597±0.033
0.992	55.75±0.63	1.062±0.020
1.486	40.00±1.10	1.666±0.050
2.001	30.79±1.60	2.141±0.092
2.999	30.72±0.60	2.146±0.036
3.994	27.70±1.51	2.334±0.097

Tab. 37: Thermolyse von 10 mit FN bei 6.80 kbar, 70°C, 1020 min

$t/s = 61200$, $t_{\text{corr.}}/s = 54592$

$[FN]_0/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$[10]_t/\%$	$k_{\text{obs.}}\cdot 10^5/\text{s}^{-1}$
0.132	87.56±2.59	0.243±0.055
0.239	82.78±2.42	0.346±0.053
0.529	69.09±2.02	0.677±0.054
1.011	45.78±0.77	1.431±0.030
1.492	36.79±3.13	1.832±0.153
2.018	29.29±1.17	2.249±0.101
3.014	30.42±0.77	2.180±0.051
4.032	31.83±0.46	2.097±0.027

2) mit N-Phenylmaleinimid

Die Lösung von rac. Homofuran **10** und N-Phenylmaleinimid (NPMI) in Aceton- d_6 wird im Autoklaven bei den in den Tab. 38 - 40 angegebenen Drücken und Zeiten thermolysiert. Die Produktanalyse erfolgt jeweils ^1H -NMR-spektroskopisch im 80 MHz-Spektrum durch Integration der Signale bei $\delta = 4.48$ (**10**, 1-H); 0.63 (**10**, 6b-H); -0.16 (**10**, 6a-H); 4.78 (**14a,b**, 1-,5-H); 3.91 (**14b**, 6-,7-H); 3.71 (**14a**, 6-H); 3.44 (**14a**, 7-H) (vgl. Abb. 63). Um den Umsatz während der Aufheizphase des Autoklaven und damit die Totzeit zu bestimmen, wird eine Probe von **10** und FN ($[\text{10}]_0 = 0.1 \text{ mol/l}$, $[\text{NPMI}]_0 = 0.5 \text{ mol/l}$) so lange bei 7 kbar erhitzt, bis der Autoklav die Endtemperatur von 70°C erreicht hat. Nach 186 min Aufheizzeit haben sich 7.7 % **10** zu **14a** und **14b** umgesetzt. Bei Zuhilfenahme des Umsatzes von 31.75 % an **10** nach einer Thermolysezeit von 600 min (s. Tab. 40) ergibt sich über die Bestimmung von $t_{\text{kor.}}$ mit Hilfe der im Anhang abgeleiteten Gleichung (1) eine Totzeit von 4565 s.

Tab. 38: Thermolyse von **10** mit NPMI bei 5 bar, 70°C , 22 h,
 $t/\text{s} = 79200$, $t_{\text{kor.}}/\text{s} = 74635$, $[\text{10}]_0/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1} = 0.100$

$[\text{NPMI}]_0/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$[\text{10}]_t/\%$	$k_{\text{obs.}}\cdot 10^6/\text{s}^{-1}$
0.503	95.55 ± 0.07	0.610 ± 0.012
1.006	88.35 ± 0.07	1.660 ± 0.011
1.256	86.75 ± 0.21	1.904 ± 0.035
2.012	76.35 ± 0.25	3.615 ± 0.044
ca. 2.5	73.60 ± 1.27	4.107 ± 0.230

Tab. 39: Thermolyse von 10 mit NPMI bei 4.82 kbar, 70.1°C, 600 min
 $t/s = 36000$; $t_{\text{corr.}}/s = 31435$; $[10]_0/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1} = 0.100$

$[NPMI]_0/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$[10]_t/\%$	$k_{\text{obs.}}\cdot 10^5/\text{s}^{-1}$
0.157	95.35 ± 0.07	0.151 ± 0.002
0.314	89.50 ± 0.57	0.353 ± 0.020
0.627	77.90 ± 1.27	0.794 ± 0.051
1.205	62.49 ± 0.92	1.496 ± 0.047
1.946	60.41 ± 0.92	1.603 ± 0.048
2.410	61.60 ± 0.78	1.541 ± 0.040

Tab. 40: Thermolyse von 10 mit NPMI bei 6.98 kbar, 69.8°C, 600 min
 $t/s = 36000$; $t_{\text{corr.}}/s = 31435$; $[10]_0/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1} = 0.100$

$[NPMI]_0/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$[10]_t/\%$	$k_{\text{obs.}}\cdot 10^5/\text{s}^{-1}$
0.125	92.63 ± 0.21	0.244 ± 0.008
0.250	83.05 ± 0.21	0.591 ± 0.008
0.500	68.25 ± 0.35	1.215 ± 0.017
1.004	60.95 ± 8.21	1.575 ± 0.011
1.491	59.00 ± 0.00	1.678 ± 0.000
1.940	58.40 ± 0.00	1.711 ± 0.000
2.411	58.25 ± 0.64	1.719 ± 0.035

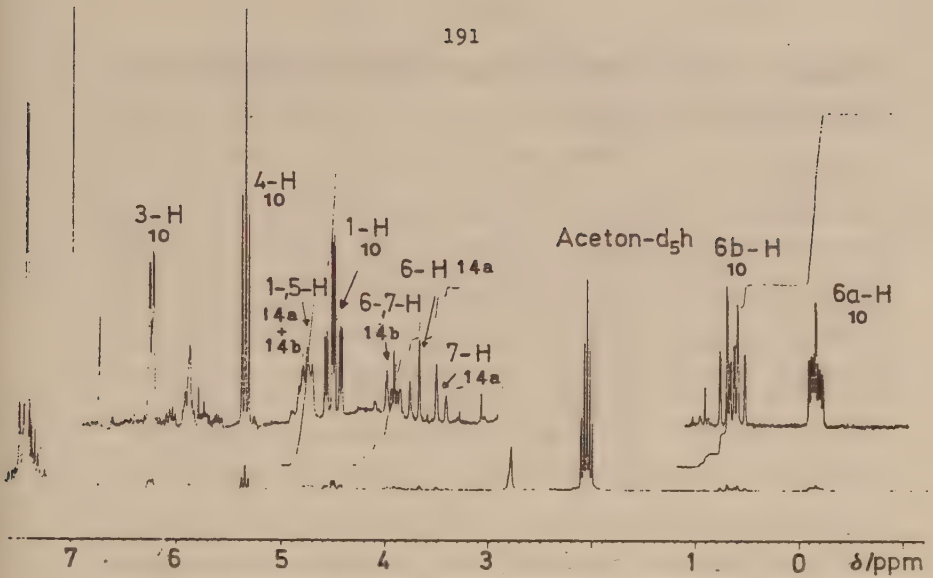


Abb. 63: ^1H -NMR (80 MHz, d_6 -Aceton) nach einer Thermolyse von **10** mit 0.500 M NPMI bei 7 kbar, 70°C , 10 h

Druckabhängigkeit der Löslichkeit von Fumaronitril (FN) und
N-Phenylmaleinimid (NPMI)

a) von FN

5 ml einer 2 M FN-Lösung in Aceton werden in einer Drucksichtzelle ^{*)}, die auf den gegenüberliegenden Seiten mit jeweils einem Saphirfenster ausgestattet ist, bei Raumtemperatur bis zu einem Druck von 6 kbar komprimiert. Um die Transparenz der Lösung mittels eines Fernrohres beobachten zu können, wird das vom Beobachter abgewandte Saphirfenster mit Hilfe einer Lichtquelle angestrahlt. Die 2 M FN-Lösung bleibt über den gesamten Druckbereich klar. Verwendet man dagegen eine 2.5 M FN-Lösung in Aceton, dann beobachtet man bei Raumtemperatur ab einem Druck von 3.2 kbar eine Trübung der Lösung, die offensichtlich durch ausfallendes Fumaronitril verursacht wird. Entspannt man die Probe, dann geht das Fumaronitril in Lösung, so daß die Probe wieder transparent wird. Die gleichen Beobachtungen machten wir bei Verwendung einer 3.5 M FN-Lösung in Aceton; hier stellten wir sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 70°C ab einem Druck von 1.2 kbar ein Ausfällen des Fumaronitrils fest, das beim Entspannen der Probe wieder rückgängig gemacht wird.

b) von NPMI

5 ml einer 0.4 M NPMI-Lösung in Aceton werden in der Sichtzel-

^{*)} Für eine genaue Beschreibung des Drucksichtzellenexperiments sei verwiesen auf: U. Artschwager-Perl, Dissertation Bochum, in Vorbereitung

le bis 5 kbar komprimiert; die Lösung bleibt über den gesamten Druckbereich transparent. Wird dagegen eine 1.0 M NPMI-Lösung in Aceton den gleichen Bedingungen unterworfen, so beobachtet man bei Raumtemperatur ab einem Druck von 5 kbar Ausfällen des NPMI's; die dadurch trüb gewordene Probe wird beim Entspannen wieder klar. Bei Verwendung einer 1.9 M NPMI-Lösung in Aceton fällt bei Raumtemperatur schon ab einem Druck von 1.4 kbar das NPMI aus, das beim Entspannen der Probe wieder in Lösung geht.

Cycloaddition von optisch aktivem Homofuran 10 und Fumaronitril

a.)
Die Lösung von 50 mg (0.61 mmol) (-)-10 ($[\alpha]_{365}^{20} = -127.8^\circ$, $c = 0.00218$ g/ml, Ethanol, e.e. = 21.4 % ($^1\text{H-NMR}$)) und 311 mg (3.99 mmol) FN in 1 ml Aceton- d_6 wird 415 min lang bei 7 kbar und 70°C thermolysiert. Das Verhältnis der Produkte 10 : (15a + 15b) wird zu 58.5 : 41.5 ($^1\text{H-NMR}$ (400 MHz)) bzw. 60.4 : 39.6 (GC, Säule A, 20°C) ermittelt. Homofuran 10 wird gemeinsam mit dem Aceton im Wasserstrahlvakuum in eine auf -80°C gekühlte Falle abdestilliert und gaschromatographisch (Säule I, 25°C , Rt/min: 24, 75 ml/min) abgetrennt. Von dem isolierten Homofuran 10 wird wiederum die spezifische Rotation ermittelt ($[\alpha]_{365}^{20} = -64.9^\circ$ ($c = 0.00385$ g/ml, Ethanol)). Von dem Destillationsrückstand, der aus den Addukten 15a und 15b und FN besteht, wird im Vakuum (0.01 Torr) bei Raumtemperatur das überschüssige FN abdestilliert. Abb. 64 zeigt das Spektrum des Rückstandes dieser Destillation, der nur noch aus einem (70 : 30) Gemisch der beiden Addukte 15a und 15b besteht. Die Trennung erfolgt mit Hilfe der HPLC (Säule D, CH_2Cl_2 / Essigester/ Hexan = 10/1/12, RI-Detektor).

1. Fraktion (Rt/ min = 32) : 2 mg 15b

2. Fraktion (Rt/ min = 40) : ca. 7 mg 15a ($^1\text{H-NMR}$, Abb. 65).

Das so gewonnene 15a erweist sich als optisch aktiv: Einwaage: 6.56 mg in 750 μl Ethanol: $\alpha_{365}^{20} = -0.139^\circ$; $[\alpha]_{365}^{20} = -15.9^\circ$ ($c = 0.00875$, Ethanol).

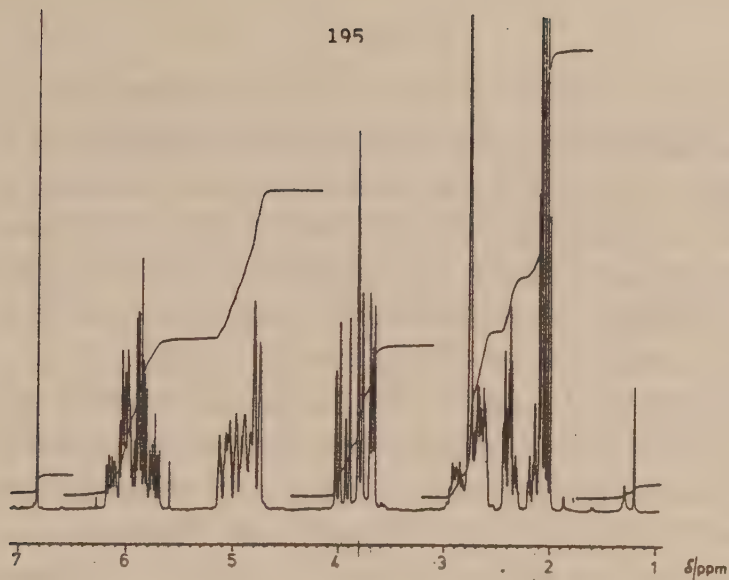


Abb. 64: ^1H -NMR-Spektrum (80 MHz, d_6 -Aceton) des Gemisches von optisch aktivem 15a und 15b

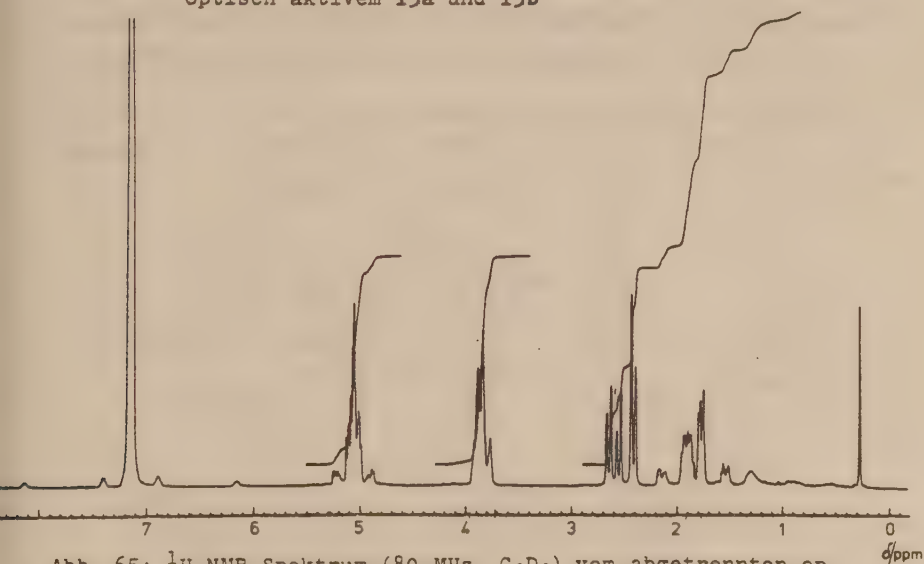


Abb. 65: ^1H -NMR-Spektrum (80 MHz, C_6D_6) vom abgetrennten optisch aktiven 15a

Der Enantiomerenüberschuß von **15a** läßt sich ^1H -NMR-spektroskopisch in Gegenwart des chiralen Verschiebungsreagenzes $\text{Eu}(\text{hpfc})_3$ zu e.e. = $14 \pm 2\%$ ermitteln.

Charakteristisch sind im 80 MHz-Spektrum die Verschiebungen der Protonen 6- und 7-H von **15a** nach Zugabe von $\text{Eu}(\text{hpfc})_3$. Während allerdings das Proton 6-H keine zusätzliche Aufspaltung zeigt, beobachtet man für 7-H jeweils ein Dublett für beide Enantiomere (+)- und (-)-**15a**, die im Fall des angereicherten (-)-**15a** einen Intensitätsunterschied von 14% zeigen. Deutlicher wird dieser Enantiomerenüberschuß anhand der unterschiedlichen Signale der Protonen 5-, 4a-, 4b- und 7-H von (+)- und (-)-**15a** im 400 MHz-Spektrum nach Zugabe von $\text{Eu}(\text{hpfc})_3$ (s. Tab. 41; s. Abb. 14, S. 61).

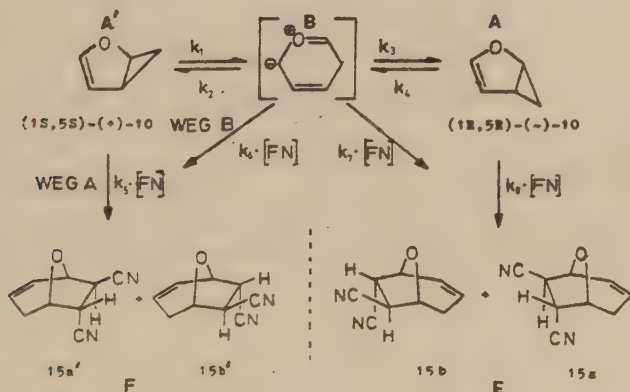
Tab. 41: Induzierte paramagnetische Verschiebung bei optisch aktivem (-)-**15a** nach Zugabe von $\text{Eu}(\text{hpfc})_3$ (400 MHz, C_6D_6)

Proton	(-)- 15a	(+)- 15b
	δ/ppm	δ/ppm
1-H	4.69	
2-H	5.34	5.46
3-H	5.34	5.27
4a-H	2.32	2.50
4b-H	2.12	2.20
5-H	4.99	4.80
6-H	3.32	
7-H	2.99	3.06

b.)

Um den Einfluß vom zugesetztem FN auf die Racemisierungsge-
schwindigkeit von optisch aktivem 10 zu ermitteln, wird im
selben Autoklaven eine Probe von 26 mg (0.317 mmol) (-)-10
($[\alpha]_{365}^{20} = -73.83^\circ$ ($c = 0.00189$ g/ml, Ethanol)) und 155.2 mg (1.99
mmol) FN in 0.5 ml acetonischer Lösung sowie eine Probe von
15 mg (0.183 mmol) (-)-10 ($[\alpha]_{365}^{20} = +73.83^\circ$) ohne Zu-
satz von FN 416 min lang bei 71°C thermolysiert. Das Homofuran
10 wird aus beiden Thermolysemischungen wie oben beschrie-
ben isoliert; in jedem Fall wird die spezifische Rotation von
(-)-10 ermittelt: ohne FN: $[\alpha]_{365}^{20} = -31.2^\circ$ ($c = 0.00231$ g/ml,
Ethanol); mit FN: $[\alpha]_{365}^{20} = -33.7^\circ$ ($c = 0.00303$ g/ml, Ethanol).

Anhand der Ergebnisse aus Versuch a) berechneten wir die Ge-
schwindigkeitskonstanten k_1 - k_8 in folgendem Reaktionsschema
(s.a. Schema 26, S. 56), das nach Runge-Kutta ⁷¹⁾ simuliert
wurde. In Tab. 42 sind die Ergebnisse zu Versuch a) zusammen-
gefaßt.



Tab. 42: Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Cycloaddition
von optisch aktivem 10 mit FN (Versuch a)

$t - t_{\text{tot}} = t_{\text{korrr.}} / \text{s}$	$[10]_0 / \text{M}$ $10_t / \%$	$k_{\text{obs.}} = \frac{1}{t_{\text{korrr.}}} \ln \frac{[10]_0}{[10]_t}$ *)	$k_{\text{rac.}} = \frac{1}{t_{\text{korrr.}}} \ln \frac{[a]_0}{[a]_t}$ **)
24900-6600 = 18300	0.61 59.5	$2.84 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	$3.70 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

e.e.((-)-10)₀ = 21.4% e.e.((-)-10)_t = 10.9% e.e.((-)-15a)_t = (14 ± 2) %

*) $k_{\text{obs.}}$ beruht auf der Abnahme von $[10]_0$ in $t_{\text{korrr.}}$ und berechnet sich nach einer Reaktion pseudo-erster Ordnung.

**) $k_{\text{rac.}} = k_1 = 3.70 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ beruht auf der offenbar von FN unabhängigen Abnahme der optischen Aktivität von (-)-10 in $t_{\text{korrr.}}$

Simulation

Startwerte:

$$t = \Delta t \cdot N \text{ (Schrittweite} \cdot \text{Zahl der Cyclen)} = 300 \text{ s} \cdot 61 = 18300 \text{ s}$$

$$[A]_0 = 0.61 \cdot 0.607 = 0.37027$$

$$[A^*]_0 = 0.61 \cdot 0.393 = 0.23973$$

Tab. 43: Für das Reaktionsschema berechnete Werte bei verschiedenen Annahmen für k_5 - k_8

$$\text{a) } [A]_0 = 0.37027 \text{ mol/l, } [A^*]_0 = 0.23973 \text{ mol/l}$$

$$k_1 = k_4 = 3.7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}; \quad (k_2:k_1) = (k_3:k_4) = 100$$

$$k_5 = k_6 = k_7 = k_8 = 0; \quad t = 18300 \text{ s}$$

$$\text{ber.: } [A]_t = 0.3382 \text{ mol/l; } [A^*]_t = 0.2718 \text{ mol/l;}$$

$$\text{e.e.((-)-10)}_t = 10.9\%$$

b) $[A]_0 = 0.37027 \text{ mol/l}$, $[A^-]_0 = 0.23973 \text{ mol/l}$

$k_1 = k_4 = 3.7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $(k_2:k_1) = (k_3:k_4) = 100$

$k_5 = k_8$; $k_6 = k_7 = 0$; $t = 18300 \text{ s}$

mol/s	mol/l						%	%
10^5	$[FN]_0^d)$	$[A]_t$	$[A^-]_t$	$[E]_t$	$[F]_t$	$[10]_t^a)$	e.e.((-)-10) $_t^b)$	e.e.((-)-15a) $_t^c)$
8	1.0	0.210	0.169	0.134	0.097	62.2	10.9	16.2
4	2.5	0.206	0.166	0.138	0.100	61.0	10.9	16.1
0	2.5	0.201	0.162	0.143	0.104	59.5	10.9	16.1

c) $[A]_0 = 0.37027 \text{ mol/l}$, $[A^-]_0 = 0.23973 \text{ mol/l}$

$k_1 = k_4 = 3.7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $(k_2:k_1) = (k_3:k_4) = 100$

$k_5 = k_8 = 0$; $k_6 = k_7$; $t = 18300 \text{ s}$

mol/s	mol/l						%	%
10^3	$[FN]_0^d)$	$[A]_t$	$[A^-]_t$	$[E]_t$	$[F]_t$	$[10]_t^a)$	e.e.((-)-10) $_t^b)$	e.e.((-)-15a) $_t^c)$
	2.5	0.211	0.145	0.127	0.127	58.5	18.6	0.0
	2.5	0.213	0.147	0.125	0.125	59.0	18.4	0.0
	2.5	0.215	0.149	0.123	0.123	59.7	18.2	0.0

a) $[10]_t = 100 ([A]_t + [A^-]_t) / ([A]_t + [A^-]_t + [E]_t + [F]_t)$

b) $\text{e.e.}((-)-10)_t = 100 ([A]_t - [A^-]_t) / ([A]_t + [A^-]_t)$

c) $\text{e.e.}((-)-15a)_t = 100 ([E]_t - [F]_t) / ([E]_t + [F]_t)$

d) Da die Konzentration $[FN]$ infolge der unter Druck verminder-
ten Löslichkeit von FN nicht bekannt ist, wurde das Schema
für verschiedene Werte von $[FN]$ sowie von k_5 und k_8 ange-
paßt.

Synthese von exo- und endo-6-Methyl-2-oxabicyclo(3.1.0)hex-3-en exo-10a und endo-10a

a) Darstellung von Diazoethan ³⁴⁾

In einem 1l Dreihalskolben, der mit KPG-Rührer, Tropftrichter, Argonansatz und Claisenbrücke ausgestattet ist, werden 150 ml einer Lösung von 4 g Natrium in 400 ml Isopropanol vorgelegt und gerührt. In diese tropft man bei 75-80°C Badtemperatur eine Lösung von 48 g (0.28 mol) N-Nitroso-N-ethylaminoisobutylmethylketon in 360 ml über CaH₂ getrocknetes Furan und 36 ml Isopropanol. Gleichzeitig destilliert bis zu einer Kopf-temperatur von 55°C die furanische Lösung von Diazoethan in eine Eis/Kochsalz-gekühlte Vorlage ab. Während der Zugabe der Nitroso-Verbindung werden die restlichen 250 ml der Natrium-isopropanolat-Lösung hinzugegeben. Die Konzentration der erhaltenen furanischen Diazoethanlösung wird aufgrund der in der Literatur ³⁴⁾ angegebenen Ausbeute von ca. 70 % auf ca. 0.55 M (0.2m/350 ml) geschätzt. Sie wird maximal 12 Stunden über KOH getrocknet und direkt weiter verarbeitet.

b) Umsetzung von Diazoethan mit Furan

In einem Dreihalskolben, ausgestattet mit kühlbarem Tropftrichter, KPG-Rührer, Argonzufuhr und Blasen-zähler, werden 120 ml über CaH₂ getrocknetes Furan zusammen mit 3 g vorher drei Stunden lang bei 100°C im Ölpumpenvakuum getrocknetes Cu(I)Cl vorgelegt. Bei -5°C Außentemperatur tropft man innerhalb von fünf Stunden die unter a) erhaltenen 350 ml Diazoethanlösung hinzu. Unterdessen gibt man weitere 3g CuCl hinzu; die N₂-Entwicklung läßt sich am Blasen-zähler ablesen.

Nach einstündigem Nachrühren werden CuCl und gebildetes Cu abfiltriert. Das Filtrat enthält laut GC (Säule B, 25°C) zwei Hauptprodukte **exo-10a** (Rt/s:499) und **endo-10a** (562) im Verhältnis 12:88 sowie zwei Nebenprodukte 3-Methyl-2-butanon (400 s) und Mesityloxid (945 s). Das Isopropanol wird durch mehrfache Extraktion mit Wasser herausgewaschen. Die verbleibende furanische Lösung wird über Na₂SO₄ getrocknet und bei 80°C bis zur Gleichgewichtseinstellung von 60 % **exo-10a** und 40 % **endo-10a** thermolysiert. Sie wird eingeeengt und gaschromatographisch getrennt (Säule J, 50°C, 60 ml/min, **exo-10a** (Rt/min: 40), **endo-10a** (48)).

Ausbeute: 1.9 g **exo-10a** und **endo-10a** vor GC-Trennung

(10 % bzgl. eingesetzter Diazoethanlösung)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 0.25 (aufgesp. q, 1H, 6-H

J_{6,6-CH₃} = 6 Hz, J_{1,6} = 1 Hz), 0.96

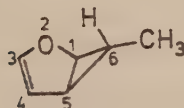
(d, 3H, 6-CH₃), 1.78 (quint., 1H,

5-H, J_{4,5} = J_{5,6} = 2.6 Hz, J_{1,5} =

6 Hz), 4.12 (dt, 1H, 1-H, J_{1,3} < 1Hz),

5.30 (t, 1H, 4-H, J_{3,4} = 2.6 Hz),

6.20 (d, 1H, 3-H)



IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3050-2860 (C=C-H, C-H); 1590 (C=C); 1460,

1380, 1270 (C-H); 1150, 1070, 1025 (C-O);

990, 965, 890, 835, 775, 710 (C=C-H);

MS: m/e (70 eV) = 96 (M⁺, 8 %); 81 (M⁺-CH₃, 100 %); 67 (M⁺-C₂H₅,

17 %); 53 (M⁺-C₂H₃O, 33 %); 41 (C₂HO⁺, 41 %)

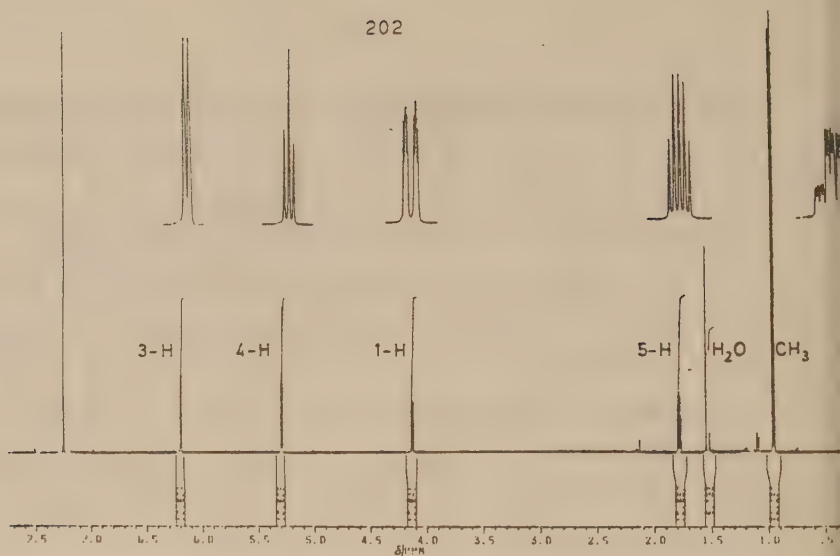


Abb. 66: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von *exo*-10a

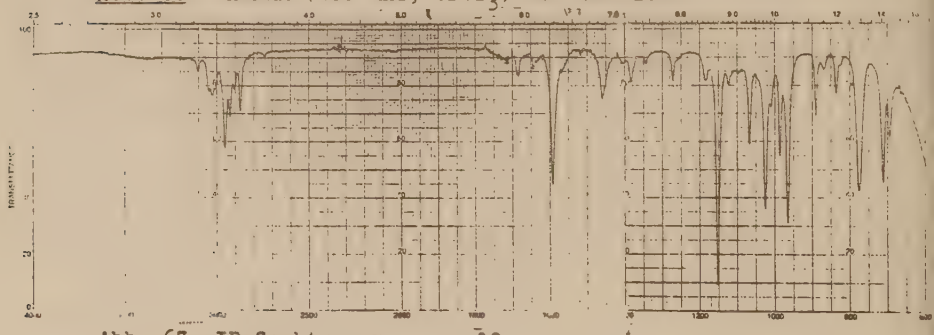
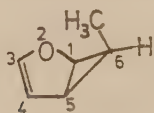


Abb. 67: IR-Spektrum von *exo*-10a

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.62 (m, 1H, 6-H); 0.75 (d,



3H, 6- CH_3 , $J_{6,6-\text{CH}_3}$ = 6.2 Hz), 2.18 (sept, 1H, 5-H, $J_{5,6}$ = 8.5 Hz); 4.40 (t, 1H, 1-H, $J_{1,5}$ = $J_{1,6}$ = 5.5 Hz); 5.02 (t, 1H, 4-H, $J_{4,5}$ = 2.8 Hz); 6.26 (d, 1H, 3-H, $J_{3,4}$ = 2.8 Hz)

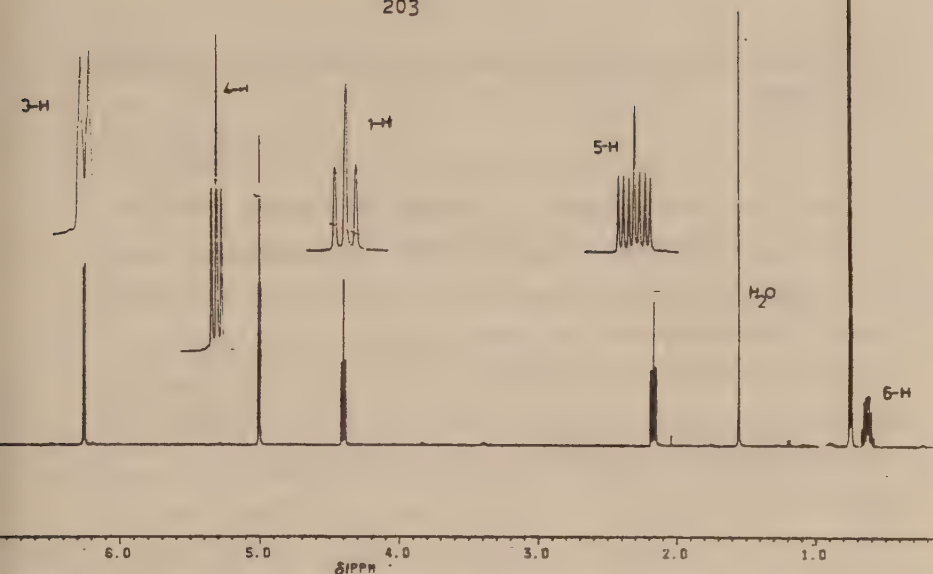


Abb. 68: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von endo-10a

IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3100\text{--}2880$ (C=C-H, C-H); 1590 (C=C); 1460, 1450, 1380, 1310 (C-H); 1190, 1150, 1100, 1070, 1020 (C-O); 965, 950, 890, 835, 780, 735 (=C-H)

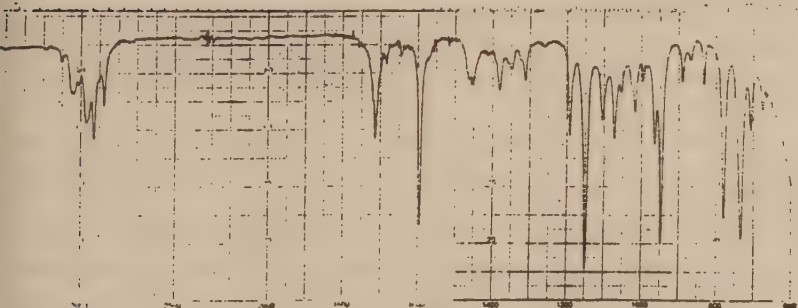


Abb. 69: IR-Spektrum von endo-10a

MS: m/e (70 eV) = 96 (M^+ , 12%), 81 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 100%), 67 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$, 18%), 53 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, 35%), 41 (C_2HO^+ , 37%)

Bestimmung der Zeitabhängigkeit der Epimerisierung von exo-10a und endo-10a

Die Epimerisierung von exo-10a wird bei 70°C und Normaldruck in Aceton untersucht, indem $20\ \mu\text{l}$ einer Stammlösung jeweils in Schmelzpunktröhrchen nach den in Tab. 44 angegebenen Zeiten in einem Heißluftthermostaten mit einer Temperaturkonstanz von $\pm 0.1^\circ\text{C}$ thermolysiert und gaschromatographisch (Säule A, 25°C , R_t/s : $\text{exo-10a} = 320$, $\text{endo-10a} = 347$) analysiert werden. Die Kinetik zur Epimerisierung unter Druck wird ausgehend von exo-10a und endo-10a bei 70°C und 7 kbar durchgeführt. Dazu werden jeweils $200\ \mu\text{l}$ einer acetonischen Stammlösung beider Verbindungen mit Dioxan als internen Standard entgast, in Teflonschrumpfschlauchgefäße überführt und in den in Tab. 44 angegebenen Zeiten thermolysiert; die Analyse erfolgt wieder mit Hilfe der Gaschromatographie wie beschrieben.

Tab. 44: Zeitabhängigkeit der Epimerisierung von exo-10a bei 70°C und Normaldruck

t/s	exo-10a/%	endo-10a/%	$\ln \left(\frac{[\text{exo-10a}]_t \cdot K - [\text{endo-10a}]_t}{[\text{exo-10a}]_0 \cdot K - [\text{endo-10a}]_0} \right)$
0	98.42	1.58	0
11400	83.09	16.91	-0.7004
21240	75.75	24.25	-1.3656
24960	73.93	26.07	-1.6325
37020	70.58	29.42	-2.4606
64860	68.67	31.33	-3.7882
258540	67.98	32.02	

$k_{\text{epim.}}$ wird berechnet ohne Berücksichtigung des Wertes für

$$t = 64860 \text{ s}$$

$$k_{\text{epim.}} = (6.6676 \pm 0.1072) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad r = 0.9996$$

$$K = \frac{32.02}{67.98} = 0.4710$$

$$\text{Achsenabschnitt } B = 0.0300$$

$$k_e = (4.5327 \pm 0.0729) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad \Delta G_e^* = 26.97 \text{ kcal/mol}$$

$$k_e' = (2.1349 \pm 0.0343) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad \Delta G_e'^* = 27.48 \text{ kcal/mol}$$

Tab. 45: Zeitabhängigkeit der Epimerisierung von **exo-10a** bei 70°C und 7 kbar

t/s	t _{corr./s}	exo-10a	endo-10a	$\ln \left(\frac{[\text{exo-10a}]_t \cdot K - [\text{endo-10a}]_t}{[\text{exo-10a}]_0 \cdot K - [\text{endo-10a}]_0} \right) = \ln A$
0	0	98.42	1.58	0
11400	7621	90.47	9.53	-0.22283
17040	13261	85.54	14.46	-0.39100
21240	17461	82.58	17.42	-0.50748
36000	32221	74.50	25.50	-0.91881
64860	61081	65.31	34.69	-1.78325
74580	70801	63.62	36.38	-2.07443
258540		58.62	41.38	

$$\text{Es gilt : } t_{\text{corr.}} = t - t_{\text{tot}}$$

Um die durch die Aufheizzeit des Autoklaven (2.5-3 Stunden) auf 70°C bedingte Totzeit zu berücksichtigen, wird zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten die Konzentration von **exo-10a** zur Zeit $t = 0 \text{ s}$ unbeachtet gelassen. Durch lineare Regression der übrigen Wertepaare $\ln A = f(t/s)$ ergibt sich der angegebene Wert für $k = k_{\text{epim.}}$. Die Totzeit berechnet sich durch Extrapolation dieser Geraden (s. Abb. 70) auf $\ln A = 0$ zu 3779 sec.

Es ergeben sich: $k_{\text{epim}} = (2.9212 \pm 0.0212) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

$$K = \frac{41.38}{58.62} = 0.7059$$

$$\text{Achsenabschnitt} = 0.110404$$

$$k_e = (1.7124 \pm 0.0124) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k_e' = (1.2088 \pm 0.0088) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta G_e^* = (27.635 \pm 0.006) \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_e'^* = (27.872 \pm 0.005) \text{ kcal/mol}$$

Tab. 46: Zeitabhängigkeit der Epimerisierung von endo-10a bei 70°C und 7 kbar in Aceton

t/sec	t _{corr.} /sec	endo-10a	exo-10a	$\ln\left(\frac{[\text{endo-10a}]_t \cdot K - [\text{exo-10a}]_t}{[\text{endo-10a}]_0 \cdot K - [\text{exo-10a}]_0}\right)$
0	0	97.44	2.56	0
11400	7276	85.64	14.36	-0.23625
36000	31876	63.45	37.15	-0.94295
52860	48736	54.17	45.83	-1.47655
64860	60736	50.20	49.80	-1.84748
244800		41.36	58.64	

Die Bestimmung von k_{epim} und t_{tot} erfolgt wie beschrieben.

Es ergeben sich: $t_{\text{tot}} = 4124 \text{ s}$

$$k_{\text{epim}} = (3.0186 \pm 0.0500) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad r = 0.9997$$

$$K = \frac{58.64}{41.36} = 1.4178$$

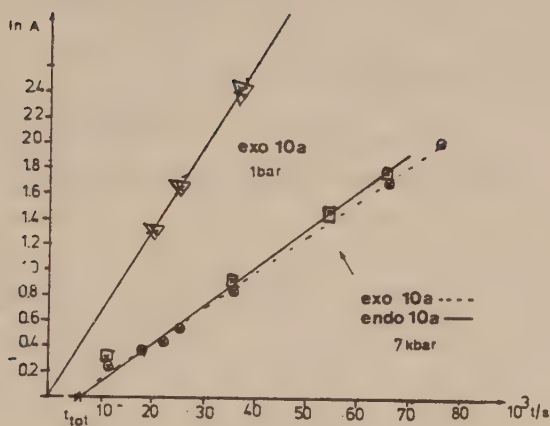
$$\text{Achsenabschnitt} = -0.12028$$

$$k_e = (1.7723 \pm 0.0293) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad r = 0.9997$$

$$k_e' = (1.2485 \pm 0.0207) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta G_e^* = (27.612 \pm 0.011) \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_e'^* = (27.850 \pm 0.011) \text{ kcal/mol}$$



$$\ln A = \ln \left(\frac{[\text{exo-10a}]_t \cdot K - [\text{endo-10a}]_t}{[\text{exo-10a}]_0 \cdot K - [\text{endo-10a}]_0} \right) \text{ bzw. } \ln \left(\frac{[\text{endo-10a}]_t \cdot K - [\text{exo-10a}]_t}{[\text{endo-10a}]_0 \cdot K - [\text{exo-10a}]_0} \right)$$

Abb. 70: Zeitabhängigkeit der Epimerisierung von exo-10a und endo-10a bei 7 kbar bzw. 1 bar und 70°C

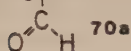
Darstellung von 6-endo-(bzw. 6-exo-)Methyl-6-exo-(bzw. 6-endo-)methoxymethyl-2-oxabicyclo(3.1.0)hex-3-en 40a und 40b

a) Synthese von α -Formylpropionsäureethylester 70 ⁷⁴⁾

In einem 2l Dreihalskolben, ausgestattet mit Hershbergerührer, Intensivkühler und Tropftrichter, stellt man aus 46 g (2 mol) Natrium in 300 ml Toluol eine Natriumsuspension her. Das Lösungsmittel wird abgehebert und der Natriumsand mit wasserfreiem Ether gewaschen. Anschließend tropft man unter Argon eine Mischung aus 204 g (2 mol) Propionsäureethylester und 222 g (3 mol) Ameisensäureethylester so zu der Suspension, daß die Reaktion unter Kontrolle gehalten werden kann. Innerhalb von 2 Tagen fällt das gelblich-weiß gefärbte Natriumsalz von **70** aus. Die Suspension wird in 1000 ml Eiswasser gegossen; man trennt die wässrige von der zu verwerfenden etherischen Phase ab, schüttelt sie mit 2.400 ml Ether aus und säuert sie vorsichtig mit ca. 5%iger Schwefelsäure bei Eiskühlung an (heftige Reaktion!). Das sich dabei abscheidende Öl wird in Ether aufgenommen, die wässrige Phase abgetrennt und die etherische mit sehr wenig Soda ganz kurz bis fast zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen (pH soll bei ca. 6 liegen). Man trocknet die gelbe Etherphase mit Magnesiumsulfat und engt sie am Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wird fraktioniert destilliert; die Produktfraktion siedet bei 160-162°C.

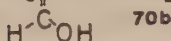
Ausbeute: 52 g (20 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): δ/ppm = 1.13–1.46 (m, 9H, CH_2CH_3 ,



CH_3-CH); 1.68 (s, 3H, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$);

2.3 (q, 1H, $\text{CH}-\text{CHO}$); 3.3 (s, OH);



4.18 (q, 4H, CH_2); 6.8 (s, 1H,

$\text{CH}-\text{OH}$); 9.55 (s, 1H, $\text{CH}=\text{O}$)

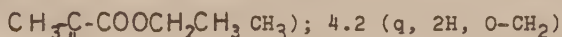
70a und 70b liegen in einem Isomerenverhältnis von ca. 1:1 vor.

b) Synthese von 2-Diazopropionsäureethylester 71 ⁷⁵⁾

In einem 2l Dreihalskolben, ausgestattet mit KPG-Rührer und Tropftrichter, wird eine Lösung von 52 g (0.4 mol) α -Formylpropionsäureethylester und 81 g Triethylamin in 1000 ml Dichlormethan vorgelegt. Die gerührte Lösung wird im Eisbad gekühlt und tropfenweise mit 79 g (0.4 mol) Tosylazid versetzt, wobei sich die Reaktionstemperatur um $+5^\circ\text{C}$ bewegen sollte. Nach Entfernen des Kältebades rührt man bei Raumtemperatur mindestens drei Stunden bis zum vollständigen Umsatz von 70. Dann schüttelt man das Gemisch mit 36 g KOH in 800 ml Wasser aus, wäscht mit 1l Wasser nach und trocknet die organische Phase über Natriumsulfat. Das Lösungsmittel wird bei $25^\circ\text{C}/15$ Torr vorsichtig entfernt und der verbleibende Ester 71 bei $48^\circ\text{C}/15$ Torr hinter einer Schutzscheibe destilliert.

Ausbeute: 21.7 g (43 % d. Th., 70 % d. Lit.)

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): δ/ppm = 1.3 (t, 3H, CH_3-CH_2); 2.0 (s, 3H,

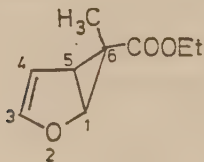


c) Synthese von 6-endo-(bzw. 6-exo-)Methyl-6-exo-(bzw. 6-endo-)carbonsäureethylester-2-oxabicyclo(3.1.0)hex-3-en 38a und 38b

Eine Lösung von 10 g (0.078 mol) 2-Diazopropionsäureethylester in 100 ml Furan wird 22 Stunden lang bis zum vollständigen Umsatz von 71 mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner HPK (125 W) in einem Pyrex-Photolyseschacht unter Argon bei Raumtemperatur mit 2.5 g Benzophenon als Sensibilisator bestrahlt. Die Reaktion wird gaschromatographisch verfolgt (Säule A, 100°C, Rt/s: 71: 401, 38a: 1026, 38b: 1057). Nach der Photolyse wird das Furan abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert; sauberes Produkt erhält man bei 35°C/0.05 torr. Laut GC-Analyse (Säule A, 100°C) liegen die beiden möglichen Epimeren 38a und 38b im Verhältnis 98:2 vor.

Ausbeute: 4.1 g (31% d. Th.)

¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 0.92 (s, 3H, 6-CH₃); 1.23 (t, 3H, COOCH₂CH₃, J = 7.4 Hz); 2.82 (q, 1H, 5-H, J_{1,5} = 5.6 Hz); 4.12 (q, 2H, CH₂); 4.73 (d, 1H, 1-H); 5.24 (t, 1H, 4-H, J_{4,5} = 2.4 Hz); 6.42 (d, 1H, 3-H, J_{3,4} = 2.4 Hz)



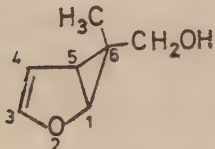
d) Synthese von 6-endo-(bzw. 6-exo-)Methyl-6-exo-(bzw. 6-endo-)hydroxymethyl-2-oxabicyclo(3.1.0)hex-3-en 39a und 39b

2 g (0.012 mol) 38a,b (98:2, GC) werden in 1.3 ml wasserfreiem Ether gelöst und in einer Argonatmosphäre bei -78°C zu 43 ml

einer 20 %igen DIBAH-Hexan-Lösung getropft. Man rührt die Reaktionsmischung zwei Stunden lang, läßt auf Raumtemperatur erwärmen und drei Stunden lang nachrühren. Danach gibt man tropfenweise bei 5-10°C 3.2 ml Methanol und 3.2 ml eines Gemisches von THF/H₂O im Verhältnis 4:1 hinzu. Der körnige, gelb gefärbte Niederschlag wird abgesaugt und mit Ether gewaschen. Nach Trocknen des Filtrats mit Magnesiumsulfat destilliert man den Ether im schwachen Wasserstrahlvakuum ab. Aus dem Rückstand erhält man im Ölpumpenvakuum (0.1 Torr) per Kurzwegdestillation bei einer Badtemperatur von 70-80°C ein Produktgemisch aus 39a und 39b, das gaschromatographisch (Säule A, 100°C) nicht trennbar ist. Das entsprechend der ¹H-NMR-Analyse zu mehr als 90 % vorliegende Hauptprodukt erweist sich als 39a.

Ausbeute: 1 g (66.7 % d. Th.)

¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 0.87 (s, 3H, 6-CH₃); 1.75 (br. s, OH); 2.09 (q, 1H, 5-H, J_{1,5} = 6 Hz); 4.24 (d, 1H, 1-H); 5.08 (t, 1H, 4-H, J_{4,5} = 2.4 Hz); 6.28 (d, 1H, 3-H, J_{3,4} = 2.4 Hz)



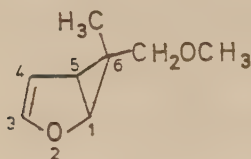
e) Synthese von 6-endo-(bzw. 6-exo-)Methyl-6-exo-(bzw. 6-endo-)methoxymethyl-2-oxabicyclo(3.1.0)hex-3-en 40a bzw. 40b

In einem Zweihalskolben werden 0.34 g NaH in 12 ml Ether vorgelegt (nach Waschen einer 55-60%igen NaH-Dispersion in Öl mit Pentan). Bei 0°C und laufendem Argonstrom tropft man 1 g 39a,b in 10 ml Ether hinzu. Es wird fünf Stunden lang bei Raumtemperatur unter schwachem Argonstrom gerührt, bis keine H₂-Ent-

wicklung mehr zu beobachten ist. Anschließend tropft man 4.6 g (0.032 mol) CH_3I (vierfacher Überschuß) in 20 ml Ether hinzu und rührt bei Lichtausschluß über Nacht. Das gebildete NaI wird über eine Glasnutsche abfiltriert, der Ether im schwachen Vakuum abdestilliert. Das Produkt läßt sich bei 25°C im Ölpumpenvakuum (0.1 Torr) kurzwegdestillieren. Laut GC (Säule A, 60°C) liegen die beiden Epimeren **40a** und **40b** im Verhältnis 98:2 vor (Rt/sec: **40a**: 1180; **40b**: 1010). Um **40b** zu erhalten, wird eine Lösung von **40a** in Aceton bei 70°C 12 Stunden lang bis zur Gleichgewichtseinstellung von **40a**:**40b** = 70/30 thermolysiert. Beide können gaschromatographisch auf Säule D (60 ml/min) bei 55°C voneinander getrennt werden (Rt/min: **40a**: 16.5, **40b**: 13).

Ausbeute: 0.6 g (54% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.86 (s, 3H, 6- CH_3); 2.11 (q, 1H, 5-H, $J_{1,5} = 6$ Hz, $J_{4,5} = 2.7$ Hz); 3.15 (s, 2H, CH_2); 3.32 (s, 3H, O- CH_3); 4.25 (d, 1H, 1-H); 5.08 (t, 1H, 4-H, $J_{3,4} = 2.7$ Hz); 6.29 (d, 1H, 3-H)



IR (CHCl_3): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3110-3000 (C=C-H); 3000-2880 (C-H); 2840, 2740 (H-C-O); 2250; 1600 (C=C); 1470-1450 (C-H); 1390-1380 (C- H_3 -Def.-schw.); 1200 (=C-O-C); 1150, 1100 (C-O-C); 1070, 1050, 1010 (=C-O-C); 970, 950 (C=C-H)

MS : m/e (70 eV): 140 (M^+ , 1%); 125 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 1%); 108 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$, 3 %); 95 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OCH}_3$); 81 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{O}^+$, 6 %)

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 1.05 (s, 3H, 6- CH_3); 2.07 (q, 1H, 5-H); 3.15 und 3.21 (AB-Spektrum, 2H, CH_2 , J = 11 Hz); 3.29 (s, 3H, O- CH_3); 4.19 (d, 1H, 1-H, $J_{1,5}$ = 6 Hz); 5.14 (t, 1H, 4-H, $J_{3,4} = J_{4,5}$ = 2.7 Hz); 6.30 (d, 1H, 3-H)

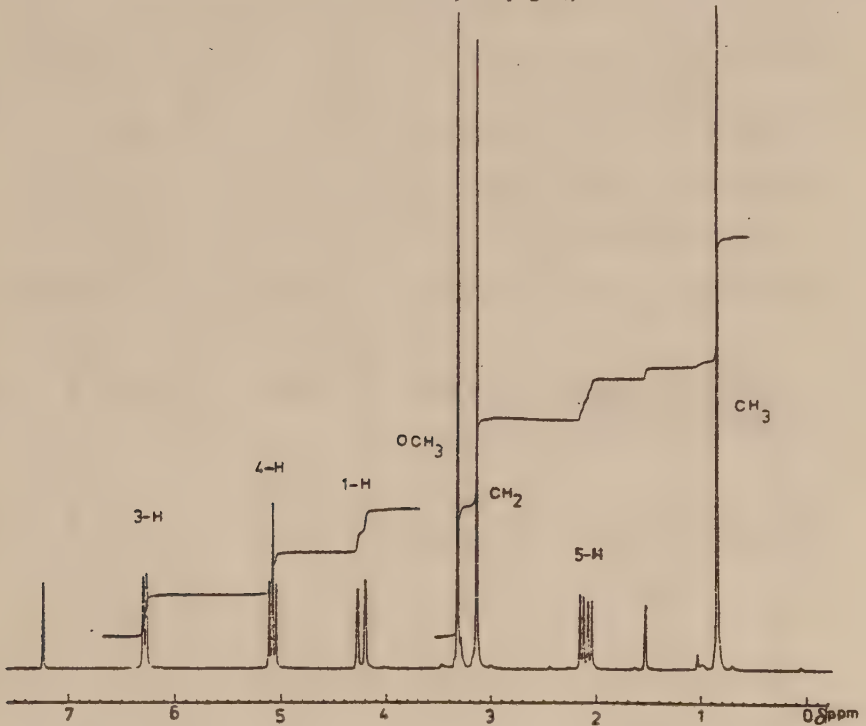
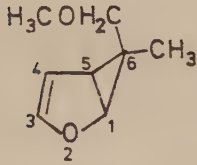


Abb. 71 : $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3) von 40a

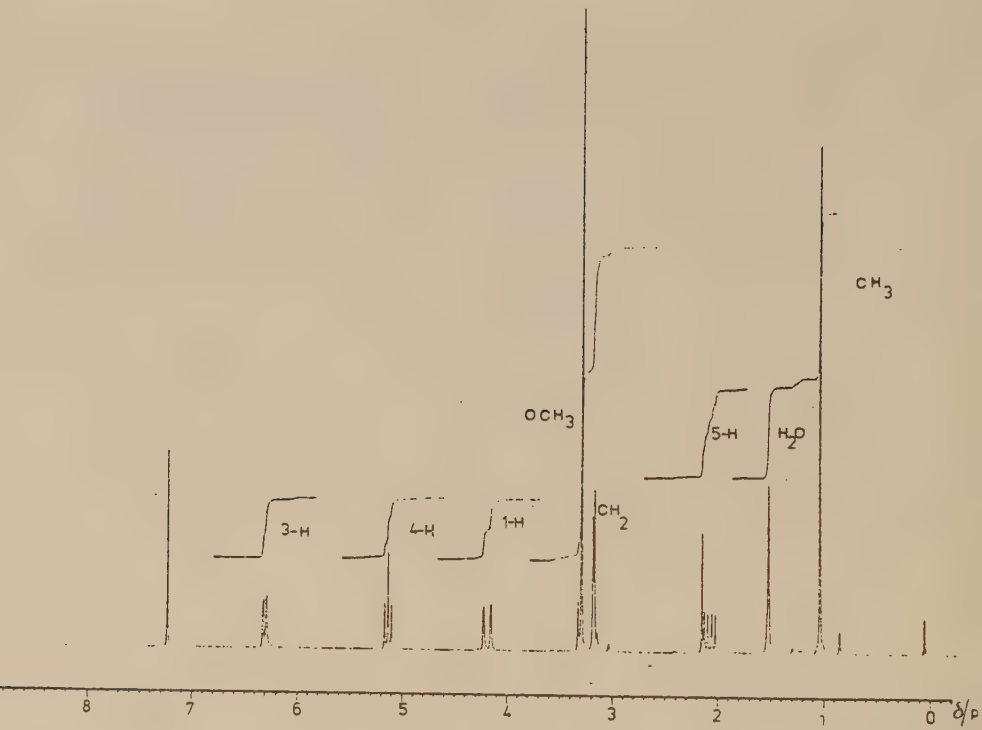


Abb. 72: ^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3) von 40b

Bestimmung der Zeitabhängigkeit der Epimerisierung von 40a

40b

Die Epimerisierung von **40a** und **40b** wird bei 70°C und Normaldruck in Benzol untersucht, indem jeweils eine Lösung der Epimeren in den in Tab. 47 a,b angegebenen Zeiten in abgeschmolzenen, deaktivierten Ampullen in einem Ölbadthermostaten mit einer Temperaturkonstanz von $\pm 0.1^\circ\text{C}$ thermolysiert wird. Die Analyse erfolgt gaschromatographisch (Säule A, 60°C, Rt/s: **40a**: 1180; **40b**: 1010). Die Injektortemperatur darf 140°C nicht überschreiten wegen eintretender Epimerisierung im Einspritzblock; entsprechendes gilt für die Säulentemperatur.

Tab. 47a: Zeitabhängigkeit der Epimerisierung von **40a** in Benzol bei 70°C und Normaldruck

t/sec	40a/%	40b/%	$\ln\left(\frac{[40a]_t \cdot K - [40b]_t}{[40a]_0 \cdot K - [40b]_0}\right)$
0	98.02	1.98	0
1830	89.57	10.43	-0.3868
3600	84.27	15.73	-0.7382
4200	82.64	17.36	-0.8768
4800	81.05	18.95	-1.0335
6000	79.47	20.53	-1.2182
7800	77.01	22.99	-1.5977
9600	75.19	24.81	-2.0153
17400	72.25	27.75	-3.8322
194790	71.68	28.32	

$$k_{\text{epim.}} = (2.1931 \pm 0.0339) \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1} \quad r = 0.9992$$

$$K = \frac{[40b]_{\infty}}{[40a]_{\infty}} = \frac{28.32}{71.68} = 0.3951$$

$$k_e = (1.5720 \pm 0.0243) \cdot 10^{-4} \cdot \text{sec}^{-1} \Delta G_e^* = (26.12 \pm 0.01) \text{ kcal/mol}$$

$$k_e' = (6.2110 \pm 0.0960) \cdot 10^{-5} \cdot \text{sec}^{-1} \Delta G_e'^* = (26.76 \pm 0.01) \text{ kcal/mol}$$

Tab. 47b: Zeitabhängigkeit der Epimerisierung von 40b in Benzol bei 70°C und Normaldruck

t/sec	40a	40b	$\ln \left(\frac{[40b]_t \cdot K - [40a]_t}{[40b]_0 \cdot K - [40a]_0} \right)$
0	5.60	94.40	0
300	10.71	89.29	-0.0808
600	15.22	84.78	-0.1580
900	16.93	83.07	-0.1889
1200	18.70	81.30	-0.2219
1800	24.24	75.76	-0.3330
16200	67.33	32.67	-2.7783
77400	71.42	28.58	

$$k_{\text{epim.}} = (1.6984 \pm 0.0130) \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1} \quad r = 0.9999$$

$$K = \frac{[40a]_{\infty}}{[40b]_{\infty}} = \frac{71.42}{28.58} = 2.499$$

$$k_e = (1.2130 \pm 0.0093) \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1} \Delta G_e^* = 26.30 \pm 0.01 \text{ kcal/mol}$$

$$k_e' = (4.8540 \pm 0.0372) \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1} \Delta G_e'^* = 26.92 \pm 0.01 \text{ kcal/mol}$$

Darstellung der Tetracyanoethylenaddukte an *exo*-6- bzw. *endo*-6-Methylhomofuran *exo*-10a bzw. *endo*-10a, 4-*endo*- bzw. 4-*exo*-Methyl-8-oxabicyclo(3.2.1)oct-2-en-*exo*-6,7-*endo*-6',7'-tetracarbonitril 43a bzw. 43b

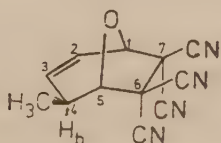
Wir tropften bei Raumtemperatur sowohl eine benzolische Lösung von 30 mg (0.31 mmol) *exo*-10a, das zu 10% mit *endo*-10a verunreinigt war, als auch eine von 30 mg *endo*-10a zu je einer Lösung von 29 mg (0.23 mmol) TCNE in 3.5 ml Benzol. In beiden Fällen beobachtet man während der Zugabe eine Farbänderung von gelb ins rötliche; nach einigen Minuten Nachrühren wird wieder die ursprünglich gelbe Farbe angenommen. Die benzolische Lösung wird abdestilliert und gaschromatographisch auf Epimerisierung des überschüssigen Eduktes hin untersucht (Säule A, 25°C, Rt/s: 320 (*exo*-10a), 347 (*endo*-10a)). An der Epimerenreinheit hat sich in beiden Fällen nach der Reaktion nichts geändert. Der Rückstand aus dem Ansatz von *exo*-10a, das zu 10 % mit *endo*-10a verunreinigt gewesen ist, besteht aus einem Gemisch von 43a und 43b im Verhältnis 9:1, der aus dem Ansatz von *endo*-10a aus 43b, wie man ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisen kann.

Ausbeute: 50 mg 43b (100 % d. Th. bzgl. *endo*-10a)

bzw. 50 mg 43a+43b (9:1) (100% d. Th. bzgl. *exo*-10a:

endo-10a = 9:1)

¹H-NMR (400 MHz, (CD₃)₂C=O) : δ /ppm = 1.32 (d, 3H, 4-CH₃,

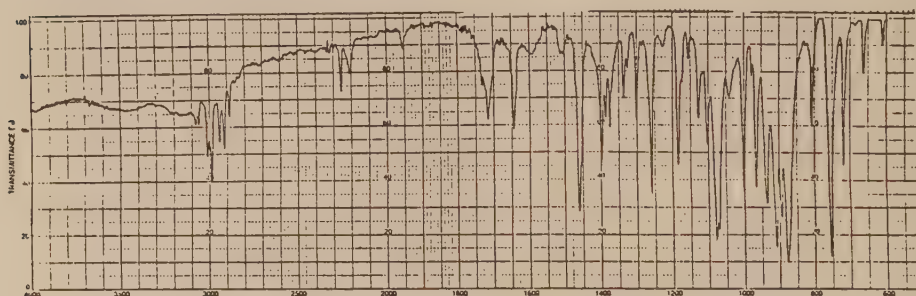


$J_{4b,CH_3} = 7.0$ Hz); 2.98 (m, 1H, 4b-H); 5.40 (br. s, 1H, 5-H); 5.71 (d, 1H, 1-H, $J_{1,2} = 4.0$ Hz, $J_{1,3} < 1$ Hz; 6.15 (ddd, 1H, 2-H, $J_{2,4b}$

= 1 Hz, 6.18 (ddd, 1H, 3-H, $J_{3,4b}$
 = 3.8 Hz, $J_{2,3}$ = 10.0 Hz, $J_{3,5}$
 = 1.5 Hz)

IR (neat): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3080-2880 (C=C-H, C-H); 2260, 2200 (C=N);
 1720, 1640 (C=C); 1460, 1400, 1300, 1260,
 (C-H); 1180 (C-O-C); 1170-1080 (C-O)

Abb. 73: IR-Spektrum von 43b

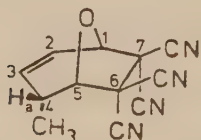


MS: m/e (70 eV): 224 (M^+ , 2 %); 195 ($M^+ - C_2H_5$, 1 %); 169 ($M^+ - C_4H_7$, 2%); 95 ($M^+ - C_6N_4H$, 14 %); 81 ($C_5H_5O^+$, 100%)

$C_{12}H_8N_4O$ ber.: 224.0698 gef.: 224.0702 (massenspektr.)

Smp.: 180°C (unter Zersetzung)

1H -NMR (400 MHz, $(CD_3)_2C=O$): δ/ppm = 1.50 (d, 3H, 4- CH_3 , J_{4a,CH_3} = 8 Hz); 3.49 (m, 1H, 4a-H, $J_{3,4a}$ = 2 Hz, $J_{2,4a}$ = 1 Hz); 5.53 (dd, 1H, 5-H, $J_{5,4a}$ = 4.2 Hz); 5.74 (d, 1H, 1-H, $J_{1,2}$ = 3.5 Hz, $J_{1,3}$ = 1 Hz); 6.10 (m, 1H, 3-H, $J_{2,3}$ = 10 Hz); 6.12 (m, 1H, 2-H)



IR (neat): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3050-2870 (C=C-H, C-H); 2260, 2200 (C=N);
 1720, 1640 (C=C); 1460, 1380, 1300, 1260,
 (C-H); 1200 (C-O-C); 1170-1080 (C-O)

MS: m/e (70 eV): 224 (M^+ , 2 %); 195 ($M^+ - C_2H_5$, 3 %); 169 ($M^+ - C_4H_7$, 3 %); 95 ($M^+ - C_6N_4H$, 18 %); 81 ($C_5H_5O^+$, 100 %)

In beiden Fällen wird die Struktur zusätzlich durch Doppelresonanzexperimente gesichert.

a) Einstrahlen eines 2. RF-Feldes in:

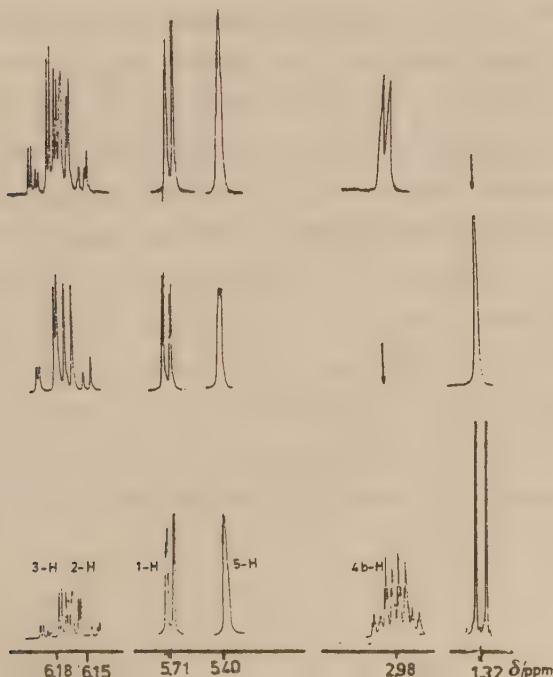
4a-H bei $\delta = 3.49$ ppm (43a) br. Singulett in $\delta = 5.53$ ppm (5-H), Vereinfachung in 3-H

4b-H bei $\delta = 2.98$ ppm (43b) lediglich Veränderung in $\delta = 6.18$ ppm (3-H)

CH_3 bei $\delta = 1.50$ ppm (43a) verbr. dd in $\delta = 3.49$ (4a-H, $J_{3,4a}$, $J_{4a,5}$)

CH_3 bei $\delta = 1.32$ ppm (43b) d in $\delta = 2.98$ (4b-H, $J_{3,4b}$)

Abb. 74: Doppelresonanzexperimente an 43b (400 MHz, $(CD_3)_2C=O$)



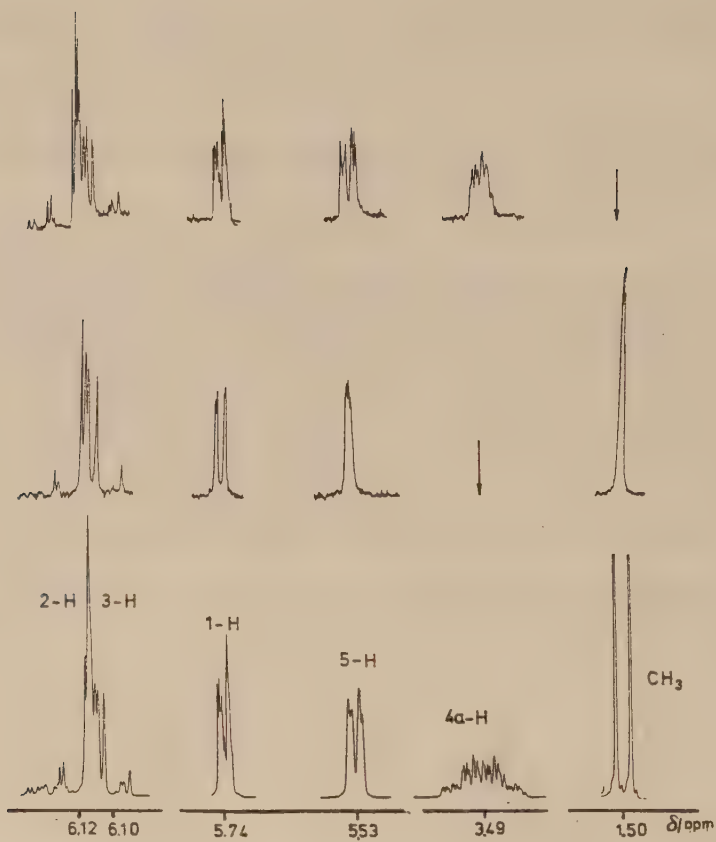


Abb. 75: Doppelresonanzexperimente an 43a (80 MHz; $(\text{CD}_3)_2\text{C}=\text{O}$)

Darstellung der Fumarsäuredinitriladdukte von exo-6- und endo-6-Methylhomofuran endo-10a und exo-10a, 4-exo-(und 4-endo-)Methyl-8-oxabicyclo(3.2.1)oct-2-en-endo-6,-exo-7- bzw. -exo-6,-endo-7-dicarbonitril 44a (und 44c) bzw. 44b (und 44d)

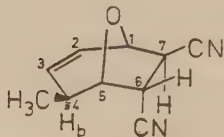
260 mg (2.71 mmol) **exo-10a** und 318.54 mg (4.08 mmol) Fumaronitril werden auf 2 ml mit d_6 -Aceton gelöst und 68 Stunden lang bei 70°C und 7 kbar thermolysiert. ^1H -NMR-spektroskopisch ergibt sich ein Verhältnis der Edukte und isomeren Produkte zueinander (**exo-10a:endo-10a:44a:44b:44c:44d**) von 7.9:2.1:38.7:18.9:19.8:12.6. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 570 mg eines zähen Produkts. Das Destillat enthält laut GC (Säule A, RT) **exo-10a** und **endo-10a** im Verhältnis 78.6:21.4. Überschüssiges Fumaronitril wird bei RT und 0.01 Torr abgezogen.

Es wird versucht, die isomeren Addukte mittels analytischer HPLC (Säule A, Hexan/ Dichlormethan/ Essigester = 400/300/50, 1.5 ml/min, RI-Detektion) zu trennen. Es zeigt sich, daß **44a** (Rt/min = 5.9) und **44c** (6.2) getrennt werden können, **44b** und **44d** (5.0) aber unter diesen Bedingungen nicht trennbar sind. Auch andere Laufmittelgemische führen zum gleichen Ergebnis. Die präparative HPLC-Trennung erfolgt auf Säule D mit Hexan/ Chloroform/ Essigester = 400/300/50 als Laufmittel bei einem Durchfluß von 12 ml/min. Aufgefangen werden drei Fraktionen; die erste (Rt/min = 14) enthält 70 % **44b** und 30 % **44d**, die zweite (16.5) **44a** und die dritte zu 75 % **44c** und 25 % **44a** (17.8 min) Ausbeute: 80 mg **44a** (19 % bzgl. umgesetztes **exo-10a**), 40 mg **44c** (10 %); 50 mg **44b** und **44d** (12 %) nach HPLC-Trennung

Die Reindarstellung von **44b** (mit möglichst geringem Anteil an **44d**) gelingt nach HPLC-Trennung (s. o.) des Produktgemisches, das aus einer 111 std. Thermolyse von **endo-10a** bei 1 bar resultiert (s. S. 66; s. Schema 32, S. 70).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten für **44c** und **44d** können nur aus Gemischspektren mit **44a** bzw. **44b** gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 1.22 (d, 3H, 4- CH_3 , $J_{\text{CH}_3, 4b}$ = 7.1 Hz); 2.51 (m, 1H, 4b-H, $J_{3, 4b}$ = 4.3 Hz); 3.41 (d, 1H, 7-H, $J_{6, 7}$ = 3 Hz); 3.61 (dd, 1H, 6-H, $J_{6, 5}$ = 7.8 Hz); 4.60 (dd, 1H, 5-H, $J_{5, 4b}$ = 1.2 Hz); 4.73 (d, 1H, 1-H, $J_{1, 2}$ = 4.3 Hz); 5.78 (ddd, 1H, 3-H, $J_{3, 5}$ = 1.8 Hz); 5.90 (ddd, 1H, 2-H, $J_{2, 3}$ = 9.8 Hz, $J_{2, 4b}$ = 1.6 Hz)



IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3050-2880 (C=C-H, C-H); 2150 (C $\equiv$ N); 1680, 1640 (C=C); 1460-1300 (C-H); 1280-1200 (C-O); 1060, 1010 (C-O-C); 990, 950 (HC=CH)

MS: m/e (70 eV) = 174 (M^+ , 8 %), 145 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$, 2 %), 118 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$, 3 %), 95 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2$, 88 %), 81 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{O}^+$, 100 %)

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ ber.: 174.0793 gef.: 174.0793 (massenspektr.)

Smp.: 128°C

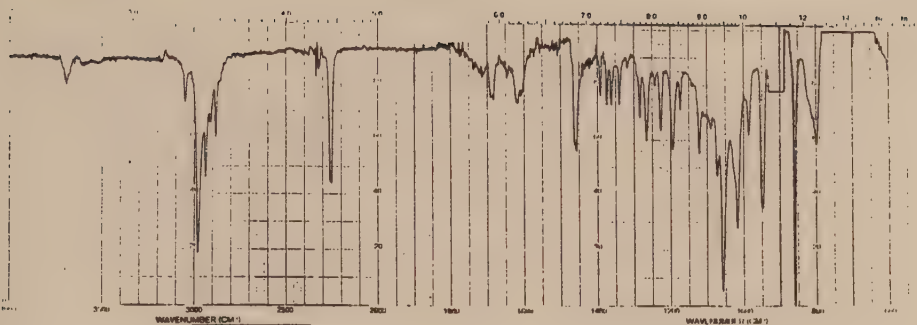
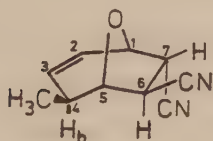


Abb. 76: IR-Spektrum von 44a

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 1.20 (d, 3H, 4- CH_3 , $J_{\text{CH}_3, 4b}$ =

s. Abb. 18

7.1 Hz); 2.13 (m, 1H, 4b-H, $J_{3, 4b}$ = 4.3 Hz); 3.20 (dd, 1H, 6-H, $J_{6, 5}$ = 2Hz); 3.36 (dd, 1H, 7-H, $J_{6, 7}$ = 7.5 Hz); 4.53 (br. s, 1H, 5-H, $J_{5, 4b}$ = 2.0 Hz); 4.75 (dd, 1H, 1-H, $J_{1, 2}$ = 4.3 Hz, $J_{1, 7}$ = 5.8 Hz); 5.78 (ddd, 1H, 3-H, $J_{3, 5}$ = 1.8 Hz); 6.00 (ddd, 1H, 2-H, $J_{2, 3}$ = 9.8 Hz, $J_{2, 4b}$ = 1.8 Hz)



IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3050-2880 (C=C-H; C-H); 2260 (C≡N); 1730, 1640 (C=C); 1460, 1390, 1375, 1360 (C-H); 1300, 1265, 1240-10, 1200, 1140, 1120, 1080, 1060 (C-O); 980, 960, 940, 890 (HC=CH)

MS: m/e (70 eV) = 174 (M^+ , 12 %); 145 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$, 4 %); 118 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$, 4 %); 95 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2$, 88 %); 81 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{O}^+$, 100 %)

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ ber.: 174.0793 gef.: 174.0791 (massenspektr.)

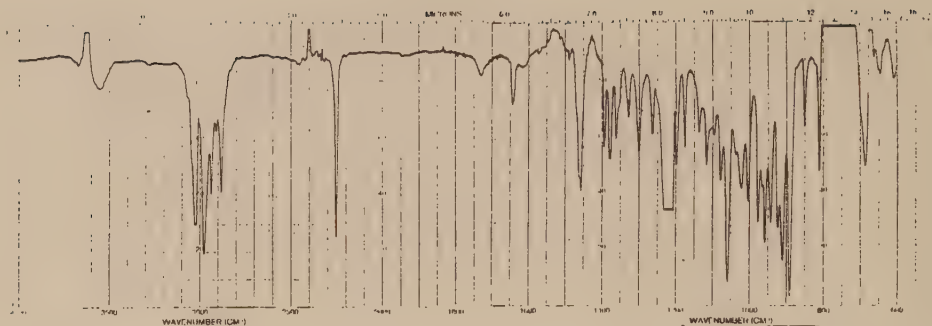
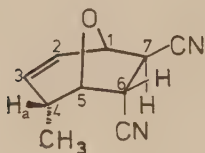


Abb. 77: IR-Spektrum von 44b

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1.31$ (d, 3H, CH_3 , $J_{\text{CH}_3, 4a} = 7.8$ Hz); 3.20 (m, 1H, 4a-H, $J_{4a, 5} = 4.2$ Hz); 3.47 (d, 1H, 7-H, $J_{6, 7} = 3\text{Hz}$); 3.55 (dd, 1H, 6-H, $J_{6, 5} = 7.8$ Hz); 4.68 (ddd, 1H, 5-H, $J_{3, 5} = 1.8$ Hz); 4.76 (d, 1H, 1-H, $J_{1, 2} = 3.8$ Hz); 5.74 (dt, 1H, 3-H, $J_{2, 3} = 9.8$ Hz, $J_{3, 4a} = 2$ Hz); 5.83 (dt, 1H, 2-H, $J_{2, 4a} = 3$ Hz)



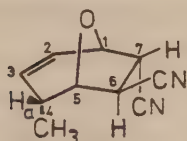
IR (KBr) vom Gemisch aus 75% 44c und 25% 44a:

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3020-2880$; 2260 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1710 ($\text{C}=\text{O}$); 1460; 1380, 1360 (CH_3 -Deform.-schwingung); 1300, 1280, 1265, 1240-1200, 1180, 1150, 1110, 1070, 1020 ($\text{C}-\text{O}$); 980, 950, 910, 890, 860 ($\text{HC}=\text{CH}$)

MS vom Gemisch aus 75 % 44c und 25 % 44a:

m/e (70 eV) = 174 (M^+ , 14 %); 145 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$, 2 %); 118 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$, 4 %); 95 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2$, 100%); 81 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{O}^+$, 95%)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1.03$ (d, 3H, CH_3 , $J_{\text{CH}_3,4a} =$
s. Abb. 20 7.5 Hz); 3.02 (m, 1H, 4a-H, $J_{3,4a} =$



1.8 Hz); 3.35 (dd, 1H, 7-H, $J_{1,7} =$
5.8 Hz); 3.41 (dd, 1H, 6-H, $J_{6,7} =$
7.5 Hz); 4.62 (quint., 1H, 5-H, $J_{5,6} =$
2 Hz, $J_{5,4a} = 4.5$ Hz); 4.75 (dd, 1H,
1-H, $J_{1,2} = 4.0$ Hz); 5.65 (dt, 1H, 3-H,
 $J_{2,3} = 10.0$ Hz, $J_{3,5} = 1.8$ Hz); 5.92
(ddd, 1H, 2-H, $J_{2,4a} = 2.3$ Hz)

Die IR- und MS-Spektren können wieder nur im Gemisch mit 44b
aufgenommen werden und sind mit diesen weitestgehend iden-
tisch.

Darstellung der N-Phenylmaleinimidaddukte von exo- und endo-6-Methylhomofuran exo-10a und endo-10a; exo-, endo-N-Phenyl-exo-4- und endo-4-Methyl-8-oxabicyclo(3.2.1)oct-2-en-6,7-dicarbon-säureimid 45a,b und 45c,d

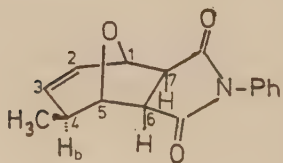
10 mg (0.102 mmol) **exo**, **endo-10a** und 130.8 mg (0.755 mmol) NPMI werden in 0.5 ml Aceton- d_6 bei 100°C 36.5 Std. lang in einer abgeschmolzenen Glasampulle thermolysiert. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch wird der Umsatz zu 100% bzgl. **exo**, **endo-10a**, das Verhältnis der Isomeren **45a:45b:(45c+45d)** zu 50:40:10 bestimmt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 25 mg Rohprodukt. Mittels analytischer HPLC (Säule A, Dichlormethan/ Essigester = 95/5, RI-Detektion) lassen sich die beiden Hauptprodukte voneinander trennen (Ret./min = **45a**: 7.2; **45c**: 7.4; **45b**:10.8, **45d**: 10.5). Die präparative HPLC-Trennung erfolgt auf Säule D mit Dichlormethan/Essigester = 95/5 als Laufmittel (RI-Detektion). Aufgefangen werden zwei Fraktionen; die erste (Rt/min = 10.8) enthält **45a** und **45c**, die zweite (18) **45b** und **45d**.

Ausbeute: 7 mg **45a,c** (25% bzgl. eing. **exo**, **endo-10a**), 5 mg

45b,d

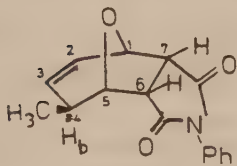
Die Hauptprodukte können $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch eindeutig charakterisiert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ /ppm = 1.18 (d, 3H, CH_3 , $J_{\text{CH}_3,4b}$ = 7 Hz),; 2.18 (m, 1H, $4b\text{-H}$, $J_{2,4b}$ 1.5 Hz); 3.40 (d, 1H, 7-H); 3.62 (d, 1H, 6-H , $J_{6,7}$ = 7.2 Hz); 4.43 (br. s, 1H, 5-H); 4.72 (d, 1H, 1-H , $J_{1,2}$ = 4.2 Hz); 5.62 (ddd, 1H, 3-H , $J_{3,4b}$ = 4 Hz, $J_{3,5}$ = 1.5 Hz); 6.06



(ddd, 1H, 2-H, $J_{2,3} = 9.8$ Hz); 7.18
-7.48 (m, 5H, Ph)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ /ppm = 1.20 (d, 3H, CH_3 , $J_{\text{CH}_3,4b} =$
7.0 Hz); 2.49 (m, 1H, 4b-H); 3.83
(dd, 1H, 7-H, $J_{6,7} = 9$ Hz); 3.88 (dd,
1H, 6-H, $J_{5,6} = 8$ Hz); 4.57 (dd, 1H,
5-H, $J_{5,4b} = 1.3$ Hz); 4.83 (dd, 1H,
1-H, $J_{1,7} = 7$ Hz); 5.76 (ddd, 1H, 3-H,
 $J_{3,4b} = 4.0$ Hz, $J_{3,5} = 1.5$ Hz); 5.91
(ddd, 1H, 2-H, $J_{2,3} = 9.8$ Hz, $J_{1,2}$
= 4.2 Hz, $J_{2,4b} = 1.5$ Hz); 7.18-7.48
(m, 5H, Ph)

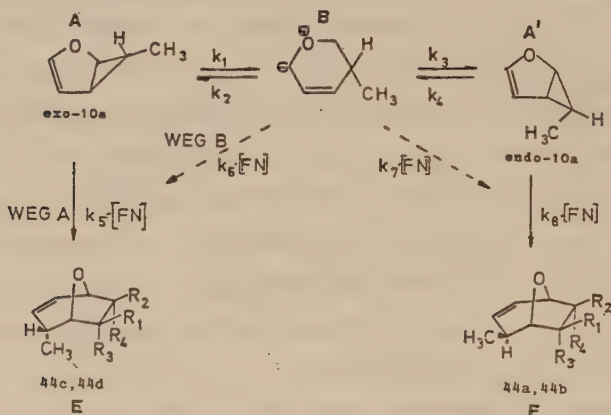


6 mg (0.063 mmol) **exo-10a** und **endo-10a** im Verhältnis 9:1 und 200 mg (1.15 mmol) NPMI in 0.5 ml Aceton- d_6 werden bei 70° und 7 kbar 10 Stunden lang thermolysiert. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch lassen sich im Gemischspektrum die Signale von **45a** und **45b** sowie eindeutig die von zwei weiteren Verbindungen identifizieren, denen wir die Strukturen **45c** und **45d** zuordnen. Allerdings wird nicht versucht, diese von **45a** und **45b** säulenchromatographisch zu trennen und dann zweifelsfrei zu charakterisieren. Anhand des Gemischspektrums wird ein Produktverhältnis von **45a:45b:45c:45d** = 26:37:19:18 abgeschätzt (s. S. 77). Thermolysiert man 5 mg (0.052 mmol) **exo-10a** und **endo-10a** im Verhältnis 1:9 mit 200 mg (1.15 mmol) NPMI in 0.5 ml Aceton- d_6 bei 70°C und 7 kbar zehn Stunden lang, so lassen sich im Gemisch- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur die Verbindungen **45a,b** identifizieren (s. Schema 33).

Kinetische Analyse der Cycloaddition von *exo*-10a und *endo*-10a

mit FN

Schema 57



Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten $k_5 - k_8$ in Schema 57 erfolgt anhand der Ergebnisse der Thermolyse von jeweils *exo*-10a, *endo*-10a und einem definierten Gemisch beider mit FN sowie der Thermolyse von *exo*-10a und *endo*-10a ohne Zusatz von FN; alle fünf Proben werden bei 7 kbar und 69.7°C in Teflonschrumpfschlauchgefäßen parallel mit Aceton als Lösungsmittel in demselben Autoklaven zehn Stunden lang thermolysiert. Von jeder Probe wird vor und nach der Thermolyse eine GC-Analyse zur Bestimmung des Verhältnisses der Epimeren *exo*-10a: *endo*-10a (Säule A, 25°C, Rt/sec: *exo*-10a: 320 s; *endo*-10a: 347 s) durchgeführt (s. Tab. 48).

Bei den Proben aus Lauf 2d und 2e (s. Tab. 48) wird mit Hilfe von Dioxan als internen Standard jeweils zusätzlich festgestellt, daß keine Polymerisation von *exo*-10a und *endo*-10a ein-

tritt. Zur Bestimmung des Produktenverhältnisses (*exo*-10a: *endo*-10a: E (44c,d): F (44a,b), s. Tab. 48) in den Thermolyse-
lösungen aus Lauf 2a-c werden diese jeweils ohne Aufarbeitung
direkt ^1H -NMR-spektroskopisch (400 MHz, d_6 -Aceton; vgl. Abb.
21, S. 74) vermessen. Die Analytik erfolgt hierbei jeweils an-
hand der in Tab. 49 angegebenen gut integrierbaren Signale der
einzelnen Verbindungen.

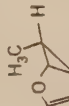
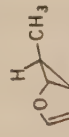
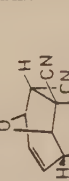
Tab. 48: Produktverteilung bei der Thermolyse von *exo*, *endo*-
10a bei 69.7°C , 7 kbar mit (L 2a-c) und ohne Zusatz
(L 2d-e) (Aceton- d_6) von FN (s. Tab. 17, S. 83)

L	t/min	exo-10a: <i>endo</i> -10a: E : F ¹⁾ Konzentrationen ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)				exo-10a: <i>endo</i> -10a ²⁾
2a	0	0.2193	0.0005			99.77: 0.23
	600	0.1313	0.0214	0.0235	0.0437	87.47:12.53
2b	0	0.0013	0.2185			0.59:99.41
	600	0.0310	0.0214	0.0031	0.1643	59.25:40.75
2c	0	0.0894	0.1304			40.69:59.31
	600	0.0692	0.0218	0.0123	0.1166	77.87:22.13
2d	0					99.77: 0.23
	600					74.50:25.50
2e	0					0.59:99.41
	600					36.55:63.45

1) ^1H -NMR-Analyse (400 MHz, d_6 -Aceton, s. Tab. 49)

2) GC-Analyse (Säule A, 25°C)

Tab. 49: ¹H-NMR-spektroskopische Auswertung (400 MHz, d₆-Aceton) des Produktverhältnisses (exo-10a: endo-10b: E: F) bei den Umsetzungen von exo-, endo-10a mit FN aus L 2a-2c (s. Tab. 48)

		 endo-10a	 exo-10a	 44a	 44b	 44c	 44d
L		$\delta_3=6.23$ $\delta_5=5.30$ $\delta_1=4.12$	$\delta_3=6.20$ $\delta_5=5.00$ $\delta_1=4.37$	$\delta_1=4.76$ $\delta_6=3.92$ $\delta_7=3.69$	$\delta_5=4.53$ $\delta_6=3.59$ $\delta_{CH_3}=1.15$	$\delta_6=3.84$ $\delta_{CH_3}=1.29$	$\delta_1=4.88$ $\delta_5=4.70$
2a	δ (ppm)	14.184 14.281 14.400	2.285 2.389 2.302	3.150 3.270 3.270	1.541 1.507 ^{h)} 1.541	1.745 ^{d)} 1.471 ^{h)}	1.101 ^{e)}
	δ (ppm)	14.288 $\pm$ 0.1082	2.325 $\pm$ 0.0550	3.230 $\pm$ 0.0693	1.524 $\pm$ 0.0238	1.608 $\pm$ 0.1882	0.945 $\pm$ 0.1557
	δ (ppm)	59.73 $\pm$ 0.45	9.72 $\pm$ 0.23	13.50 $\pm$ 0.29	6.37 $\pm$ 0.10	6.72 $\pm$ 0.79	3.95 $\pm$ 0.65
2b	δ (ppm)	15.93 15.18 14.32	11.26 10.33 9.35	64.65 62.87 62.76	16.91 16.73 ^{e)}	0.93	0.58
	δ (ppm)	15.143 $\pm$ 0.806	10.433 $\pm$ 1.139	63.427 $\pm$ 1.061	19.82 $\pm$ 0.13	0.93	0.58
	δ (ppm)	14.113 $\pm$ 0.75	9.72 $\pm$ 1.06	59.08 $\pm$ 0.99	15.67 $\pm$ 0.12	0.87	0.54
2c	δ (ppm)	10.235 10.460 10.143	3.190 3.199 3.306	12.935 13.022 13.017	4.131 4.524 ^{e)}	0.8239 1.4407	0.47 ^{g)} 0.921 ^{f)}
	δ (ppm)	10.279 $\pm$ 0.163	3.23 $\pm$ 0.065	12.990 $\pm$ 0.048	4.328 $\pm$ 0.0278	1.1325 $\pm$ 0.4361	0.6955 $\pm$ 0.3189
	δ (ppm)	31.48 $\pm$ 0.50	9.90 $\pm$ 0.20	39.78 $\pm$ 0.15	13.25 $\pm$ 0.85	3.47 $\pm$ 1.34	2.13 $\pm$ 0.98

a) IE: Intensität der ¹H-NMR-Signale in Integrationseinheiten

b) $\bar{I}$: Mittelwert der Integrationseinheiten

c) $I/\bar{I}$: prozentualer Anteil von exo-, endo-10a und 44a-d im Produktgemisch, ermittelt aus $\bar{I}$

d) ergibt sich durch Differenzbildung der Integration des Signals bei $\delta=3.84$ ppm (6-H, 44a,c) und $\bar{I}$ aus 44a

e) ergibt sich durch Differenzbildung der Integration des Signals bei $\delta=4.88$ ppm (1-H, 44b,d) und $\bar{I}$ aus 44b

f) ergibt sich durch Differenzbildung der Integration des Signals bei $\delta=4.70$ ppm (5-H, 44a,d) und $\bar{I}$ aus 44a

g) Da 6- und 7-H von 44b zusammen integriert werden, wird der Mittelpunkt zwischen den

chemischen Verschiebungen der beiden Protonen ($\delta_6 = 3.54$, $\delta_7 = 3.61$ ppm; s. ¹H-NMR,

Abb. 21, S. 74) angegeben. $\bar{I}$ für ein Proton ergibt sich daher durch Halbierung der Integration.

h) $\bar{I}$ für ein Proton, ermittelt aus der Intensität des Signals für die CH₃-Gruppe

Reaktionsschema 57 wird nach Runge-Kutta simuliert.

Startwerte: $t = \Delta t \cdot N$ (Schrittweite $\cdot$ Zahl der Cyclen) =

500s $\cdot$ 59 = 29500 s ($t_{\text{corr.}}$ bei einer angenommenen

Totzeit von 6500 s)

Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_4 werden ermittelt mit Hilfe des kinetischen Ansatzes für Reaktionen erster Ordnung anhand der aus L 2d und 2e (s. Tab. 48) bekannten Epimerisierung von **exo-10a** und **endo-10a** ohne Zusatz von FN unter Zuhilfenahme der im Anhang abgeleiteten Beziehungen: $k_1 = 2 k_e'$ und $k_4 = 2 k_e$ (vgl. Schema 23, S.44). In sehr guter Übereinstimmung erhält man ausgehend von **exo-10a** und **endo-10a** für die Epimerisierung eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{\text{epim.}} = 3.249 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (bei $t_{\text{corr.}} = 29500 \text{ s}$), woraus sich ergeben: $k_1 = 2.69 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k_4 = 3.81 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

Tab. 50: Berechnete Produktverhältnisse der Reaktionen aus

L 2a-e (s. Tab. 48) bei $k_5 = 2.1 \cdot 10^{-6}$; $k_6 = k_7 = 0$, $k_8 = 2.9 \cdot 10^{-5}$, $t_{\text{corr.}} = 29500 \text{ sec}$

L	exo-10a: endo-10a: E : F				exo-10a:endo-10a
	Konzentrationen (mol/l)				
2a	0.1343	0.0217	0.0264	0.0374	86.09:13.91
2b	0.0316	0.0205	0.0038	0.1639	60.65:39.35
2c	0.0732	0.0209	0.0127	0.1130	77.79:22.21
2d					74.40:25.60
2e					36.37:63.63

Darstellung von 2-Aza-N-carbomethoxy-bicyclo(3.1.0)hex-3-en
1a-(N-Carbomethoxyhomopyrrol)

a) Synthese des Kaliumsalzes von Pyrrol ^{49a)}

20 ml Pyrrol (0.29 mol) werden mit 160 ml trockenem Toluol in einem 250 ml Zweihalskolben vorgelegt. Im Argon-Gegenstrom werden 6.6 g (0.16 mol) Kalium portionsweise hinzugegeben; in der Literatur beschriebene sofortige H_2 -Entwicklung ist nicht zu beobachten. Die Lösung wird auf $110^\circ C$ erhitzt; nun wird Wasserstoff freigesetzt und das Kaliumsalz fällt als gelblich-weißer Niederschlag aus. Es wird nicht isoliert.

b) Synthese von N-Carbomethoxypyrrol 51 ^{49c)}

Das in Toluol vorliegende Kaliumsalz von Pyrrol wird mit über $LiAlH_4$ getrocknetem Ether mehrmals gewaschen. Zu dieser Suspension des Kalium-Salzes in einem Ether/Toluol-Gemisch (ca. 150 ml) tropft man bei kräftigem Rühren im Argonstrom 16.2 g (0.167 mol) Chlorameisensäuremethylester, gelöst in 30 ml Ether, hinzu; und zwar mit derartiger Geschwindigkeit, daß der Ether kontrolliert am Rückfluß siedet. Ist die Reaktion beendet, wird die Reaktionsmischung filtriert und der Rückstand mehrmals mit Ether gewaschen. Das Filtrat wird im schwachen Wasserstrahlvakuum weitestgehend eingeengt; das Produkt 1a kristallisiert im Kühlschrank aus und kann somit vom restlichen Toluol und Pyrrol abgetrennt werden.

Ausbeute: 12g (58 % d. Th, 88 % d. Lit.)

c) Synthese von N-Carbomethoxyhomopyrrol 1a ^{49b)}Umsetzung von N-Carbomethoxypyrrol 51 mit Diazomethan

6.1 g (0.05 mol) N-Carbomethoxypyrrol 51 werden zusammen mit 3 g trockenem CuCl in 50 ml über LiAlH₄ getrocknetem Ether vorgelegt und zum Sieden gebracht. Dazu tropft man innerhalb von drei Stunden unter Argon 70 ml einer getrockneten, nach Lit. ⁷²⁾ hergestellten ca. 1.3 M Diazomethanlösung, deren Gehalt allerdings aufgrund der bekannten Literaturnutzen nur abgeschätzt ist. Da das Produkt laut GC (Säule A, 100°C) zu nur 1 % entstanden ist, tropft man innerhalb von weiteren sechs Stunden nochmals 170 ml der ca. 1.3 M Diazomethanlösung hinzu; der Umsatz beträgt nun 11 % (GC-Säule A, 100°C, Rt/sec= 51 : 404, 1a : 700). CuCl und ausgeschiedenes Kupfer werden abfiltriert; die Lösung am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum bis max. 50°C destilliert. Das Produkt wird mittels präparativer Gaschromatographie (Säule F, 60 ml/min) bei einer Säulentemperatur von max. 100°C gereinigt; bei höheren Temperaturen tritt Isomerisierung ein (Rt/min: 51 : 9, 1a : 20).

Ausbeute: 0.5 g (7% d. Th. bzgl. 51) nach GC-Trennung

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den aus der Literatur bekannten überein.

Racematspaltung von N-Carbomethoxyhomopyrrol 1a

Die Antipodentrennung von racemischen 1a erfolgt durch Mitteldruck-Chromatographie an der von uns mit optisch aktivem Cellulosetriacetat gefüllten Säule mit 96proz. Ethanol als

Laufmittel (Einspritzmenge je 20 mg, Durchflußgeschwindigkeit: 0.6 ml/min, Retentionszeit: 3.2-5.6 h; 1. Fraktion : (-)-1a, 2. Fraktion : (+)-1a). Wie im Fall von 10 ist auch hier nur eine partielle Antrennung in (-)-1a und (+)-1a möglich (s. Abb. 24, S. 92). Entsprechend werden drei Fraktionen genommen; die (-)- und (+)-Fraktionen werden weitestgehend durch Abdestillieren des Ethanol's im Wasserstrahlvakuum eingeengt. Da die Temperaturabhängigkeit der Racemisierung von (-)-1a in Ethanol gemessen wird, erübrigt sich ein weiteres Aufarbeiten der Fraktionen.

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Racemisierung von optisch aktivem (-)-1a

Die Temperaturabhängigkeit der Racemisierungsgeschwindigkeit von optisch aktivem (-)-1a in Ethanol wird in einer thermostatisierten Polarimeterküvette (Temperaturkonstanz $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$) in einem Temperaturbereich von $28-62^{\circ}\text{C}$ ermittelt. Die Abnahme des Drehwertes kann für jede Temperatur kontinuierlich am Polarimeter verfolgt werden. Die in Tab. 51 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten werden jeweils aus mindestens 40 Zeiten berechnet.

Tab. 51: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten
für die Racemisierung von (-)-1a (Ethanol)

T/°C	k/sec ⁻¹ · 10 ⁴	$\sigma(95\%) \cdot 10^5 s^{-1}$	r	$\alpha_0/^\circ$	$\alpha_{0,ber.}/^\circ$
28.43	0.344 ± 0.000	0.000	0.99999	-3.200	-3.202
40.72	1.703 ± 0.004	0.008	0.9998	-0.698	-0.682
51.12	5.932 ± 0.010	0.021	0.9999	-0.960	-0.944
61.15	18.864 ± 0.062	0.129	0.9998	-1.214	-1.252

$$E_A = (24497 \pm 144) \text{ cal/mol} \quad \sigma(95\%) = \pm 282 \text{ cal/mol}$$

$$A = 1.94 \cdot 10^{13} \quad \log A = 13.29 \pm 0.10 \quad \sigma(95\%) = \pm 0.19$$

$$T_M = 44.8^\circ\text{C}: \Delta H^* = (23.87 \pm 0.14) \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^* = (0.15 \pm 0.45) \text{ cal/(K} \cdot \text{mol)}$$

$$\Delta G^* = 23.82 \text{ kcal/mol}$$

$$R = -0.999964$$

Darstellung von exo- und endo-6-Methyl-2-thiabicyclo (3.1.0)
hex-3-en exo-11a und endo-11a

a) Darstellung einer etherischen Diazoethanlösung ³⁴⁾

4g Natrium in 400 ml Isopropanol werden bei 75–80°C umgesetzt mit 48 g (0.28 mol) N-Nitroso-N-ethylaminoisobutylmethylketon, gelöst in 360 ml über LiAlH₄ getrocknetem Ether. Die Prozedur ist analog zu der auf S.200 beschriebenen. Die erhaltene etherische Diazoethanlösung wird über KOH getrocknet. Die Diazoethanlösung wird um den Faktor 1.5 mit Thiophen verdünnt, um die unten angegebenen Ausbeuten an exo-11a und endo-11a zu erreichen. Es wird abgeschätzt, daß bei Erreichen der Literaturausbeute von 70% ³⁴⁾ die Lösung etwa 0.38 M (0.2 mol in 520 ml) an Diazoethan ist.

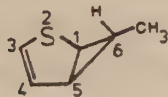
b) Umsetzung von Diazoethan mit Thiophen

In einem Dreihalskolben, ausgestattet mit kühlbarem Tropftrichter, Argonzufuhr und Blasenähler, werden 150 ml Thiophen zusammen mit 3 g an der Ölpumpe getrocknetem CuCl vorgelegt. Zu der auf –10°C gekühlten und gerührten Mischung tropft man innerhalb von 5 Stunden unter Argon die 520 ml der o. g. Diazoethanlösung; währenddessen werden weitere 3 g CuCl hinzugegeben. Die N₂-Entwicklung läßt sich am Blasenähler ablesen. Nach Beendigung der Reaktion filtriert man CuCl und Cu ab und entfernt den Ether und den größten Teil an Thiophen im schwachen Wasserstrahlvakuum. Der Rückstand wird bei 12 Torr und wenig erhöhter Temperatur destilliert. Laut GC-Analyse (Säule A, 80°C) enthält das Destillat (6 g) neben Thiophen (80%) nur ein

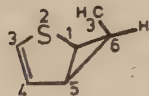
Produkt, nämlich **exo-,endo-11a** (Rt: 420 sec)(20%), das als schnell equilibrierendes Epimerengemisch nicht trennbar ist. **exo-,endo-11a** wird mittels präparativer Gaschromatographie auf Säule L (90°C, 60 ml/min) vom restlichen Thiophen abgetrennt (Rt/min: 10 (Thiophen), 23 (**exo-,endo-11a**)). $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch läßt sich das Verhältnis **exo-11a:endo-11a** zu 65:35 bestimmen.

Ausbeute: 6 g eines Gemisches aus 80% Thiophen und 20% **exo-,endo-11a** (ca. 1 g **exo-,endo-11a**, 5% d. Th. bzgl. der Diazoethanolösung)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ /ppm = 0.42 (m, 1H, 6-H, $J_{6,6-\text{CH}_3} = 6.3$ Hz); 1.09 (d, 3H, CH_3); 2.16 (quint., 1H, 5-H, $J_{1,5} = 7.5$ Hz, $J_{5,6} = 3$ Hz); 2.58 (m, 1H, 1-H, $J_{1,6} = 3.3$ Hz); 5.75 (dd, 1H, 4-H, $J_{4,5} = 3$ Hz); 5.90 (dd, 1H, 3-H, $J_{1,3} = 1.6$ Hz; $J_{3,4} = 5.8$ Hz)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ /ppm = 0.79 (d, 3H, CH_3); 0.90 (m, 1H, $J_{6,6-\text{CH}_3} = 6.3$ Hz); 2.58 (m, 1H, 5-H, $J_{5,6} = 7.4$ Hz); 3.00 (tripl. v. dubl., 1H, 1-H, $J_{1,5} = J_{1,6} = 7.4$ Hz); 5.50 (dd, 1H, 4-H, $J_{3,4} = 5.8$ Hz, $J_{4,5} = 3$ Hz); 6.02 (ddd, 1H, 3-H, $J_{1,3} = 1.8$ Hz)



IR (in Substanz): 3020-2880 (C=C-H, C-H); 1560, 1450 (C-H, Def.-schw.); 1390 (CH_3 -Def.-schw.); 1240-25 (C-S); 1040, 980, 960, 910, 810, 765, 730 (olef. H)

MS: m/e (70 eV) = 112 (M^+ , 10%); 97 ($M^+ - CH_3$, 100%); 83 ($M^+ - C_2H_5$, 20%), 57 (C_2HS^+ , 40%)

C_6H_8S ber.: 112.0347 exp.: 112.0347 (massenspektr.)

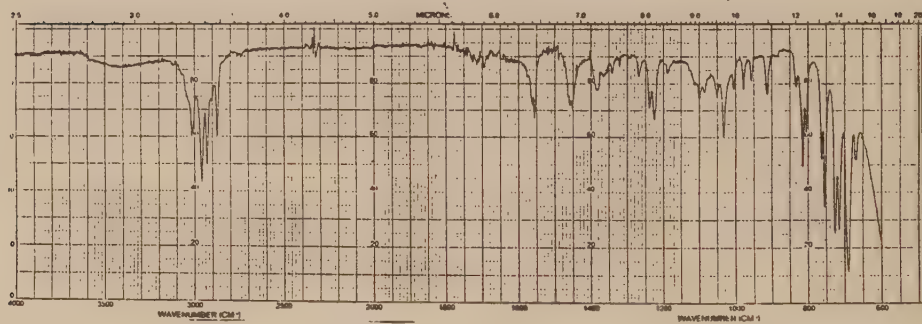
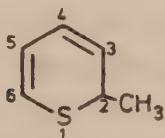


Abb. 78: IR-Spektrum von exo-11a, endo-11a

Thermolyse von *exo*-, *endo*-6-Methylhomothiophen *exo*-, *endo*-11a im Strömungssystem

Die Thermolysen werden durchgeführt in einem senkrecht stehenden, mit Hexamethyldisilazan desaktivierten Quarzrohr, das von einem Muffelofen umgeben ist (Strömungssystem). Das Thermolysat wird in einem Spitzkölbchen, in dem Aceton- d_6 vorgelegt worden ist, aufgefangen und gaschromatographisch (Säule A, 50°C , $\text{Rt/sec}=\text{exo-}, \text{endo-11a}$: 736; 68: 658; 73: 809; 69: 865; 70: 898) sowie ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei ist nur die Strukturzuordnung von 68 eindeutig durch Vergleich mit Literaturdaten ⁶⁵⁾ gesichert; im Fall von 69 und 70 basiert die Identifizierung auf der Struktur des Adduktes mit NPMI (s. S. 241). Die Charakterisierung derjenigen Verbindung, die bei 600°C zu 33 % der Gesamtproduktmenge entsteht, als 73 beruht lediglich auf einer Vermutung. Ein gaschromatographisches Trennen der Substanzen ist aufgrund ihrer Polymerisationsfreudigkeit nicht möglich.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1.29$ (d, 3H, CH_3 , $J_{\text{CH}_3,2} = 7.2$



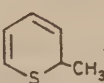
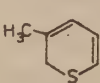
Hz); 3.41 (q, 1H, 2-H, $J_{2,3} = 6$ Hz);

5.53 (dd, 1H, 3-H, $J_{3,4} = 10$ Hz); 5.94 (dd,

1H, 4-H, $J_{4,5} = 5.7$ Hz); 6.11 (dd, 1H,

5-H); 6.17 (d, 1H, 6-H, $J_{5,6} = 9.8$ Hz)

Tab. 52: Produktverteilung bei der Thermolyse von **exo-,endo-11a** im Strömungssystem *)

T/°C	p/torr	exo-,endo-11a/%	 		 	
			68/%	73/%**)	69/%	70/%
450	1	0	79.2	5.8	4.1	10.1
500	1	0	81.8	7.2	1.4	9.6
500	0.1	33.1	51.4	3.1	0.7	11.7
550	1	0	66.6	23.8	0	9.6
600	1	0	67.1	32.9	0	0

*) Angegeben wird nur die gäschromatographisch ermittelte Produktanalyse; die Produktausbeute ist nicht bestimmt worden.

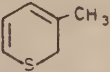
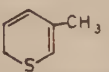
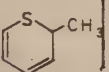
**) Die Struktur 73 ist ^1H -NMR-spektroskopisch nicht gesichert.

Thermolyse von **exo-, endo-6-Methylhomothiophen** **exo-,endo-11a** in Chloroform und Benzol

20 mg **exo-,endo-11a** werden bei 90°C 15 Stunden lang in CDCl_3 in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen thermolysiert. Laut ^1H -NMR- und GC-Analyse sind drei Produkte im Verhältnis 72:21:7 entstanden (GC-Analyse: Säule A, 50°C: 69 (Retentionszeit/s:865); 70 (898) und ein weiteres nicht identifiziertes Produkt (960)). Die Charakterisierung von 69 und 70 beruht lediglich auf den ^1H -NMR-Daten des Thermolysegemisches, da sich beide Verbindungen aufgrund ihrer Polymerisationsfreudigkeit nicht chromatographieren ließen. Weiterhin glauben wir eine Bestätigung für die Strukturen 69 und 70 dadurch zu haben, daß wir nach

Umsetzung des Thermolysats mit NPMI ^1H -NMR-spektroskopisch im nicht weiter aufgetrennten Gemisch die endo-Diels-Alder-Addukte von 69 und 70 beobachten konnten.

Tab. 53: Produktanalyse bei der Thermolyse von *exo*-, *endo*-11a in CDCl_3 und Benzol *)

						
T/°C	Lösungsm.	69/%	70/%	68/%	X/%**)	Methode
90	CDCl_3	71.9	21.2	0	7.0	GC
90	CDCl_3	72.4	20.2	0	7.4	NMR
230	C_6D_6	62.7	20.1	7.2	10.0	GC

*) Angegeben wird nur die gaschromatographisch ermittelte Produktanalyse; die Produktausbeute ist nicht bestimmt worden.

**) X ist nicht identifiziert worden.

Photolyse von *exo*-, *endo*-6-Methylhomothiophen *exo*-, *endo*-11a

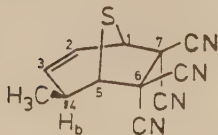
Die Photolyse wird in einem Quarz-NMR-Röhrchen mit Acetonitril als Lösungsmittel bei 254 nm in einem Rayonet-Reaktor durchgeführt. Die Proben werden jeweils entgast und unter Argon verschlossen. Nach 1.5 Stunden Bestrahlungszeit erreicht man 30% Umsatz zum 2-Methylthiopyran 68; die Identität des Produkts wird anhand des Vergleichs mit dem aus der Thermolyse im Strömungssystem erhaltenen Hauptprodukt bestätigt. Aufgrund der eingetretenen Braunfärbung der Lösung kommt die Photolyse nach 1.5 Stunden zum Stillstand.

Darstellung des Tetracyanoethylenadduktes an exo-6-, endo-6-Methylhomothiophen, 4-exo-Methyl-8-Oxa-bicyclo(3.2.1)oct-2-en-6,6',7,7'-tetracarbonitril, 48a

Zu einer Lösung von 37 mg (0.28 mmol) Tetracyanoethylen in 3.5 ml Benzol tropft man 33 mg (0.29 mmol) **exo-11a, endo-11a**, gelöst in 2 ml Benzol. Dabei beobachtet man einen Farbwechsel von gelb ins Violette; nach einigen Minuten Nachrühren wird wieder die ursprünglich gelbe Farbe angenommen. Benzol wird abgezogen, das Produkt in Aceton aufgenommen und vermessen.

Ausbeute: 63 mg (90% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_6 -Aceton): $\delta/\text{ppm} = 1.30$ (d, 3H, CH_3 , $J_{4b, \text{CH}_3} = 6.7$ Hz); 3.11 (m, 1H, $4b\text{-H}$, $J_{4b, 5} = 2$ Hz); 4.02 (dubl. v. tripl., 1H, 5-H, $J_{1, 5} = 1.7$ Hz); 4.92 (dd, 1H, 1-H, $J_{1, 2} = 7.1$ Hz); 5.95 (ddd, 1H, 3-H, $J_{3, 4b} = 4.0$ Hz, $J_{3, 5} = 1.4$ Hz); 6.29 (ddd, 1H, 2-H, $J_{2, 3} = 10.0$ Hz, $J_{2, 4b} = 2.0$ Hz)



Nur aufgrund der vorhandenen geringen Kopplung $J_{4b, 5}$ können wir dem Produkt die Struktur **48a** zuordnen.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,64 MHz, CDCl_3)

Die Multiplizität wird mit Hilfe eines DEPT-Spektrums ermittelt.

δ/ppm : 18.97 (q, CH_3); 36.55 (d, C-4); 52.55 (d, C-5); 54.56 (s, C-6); 57.94 (s, C-7); 62.22 (d, C-1); 111.66, 111.77, 113.44, 113.83 (jeweils s, CN); 125.90 (d, C-2); 135.81 (d, C-3)

MS: m/e (70 eV) = 240 (M^+ , 2 %); 211 ($M^+ - C_2H_5$, 5 %); 185 ($M^+ - C_4H_7$, 2 %); 111 ($M^+ - C_6HN_4$, 15 %); 97 ($C_5H_5S^+$, 100 %)

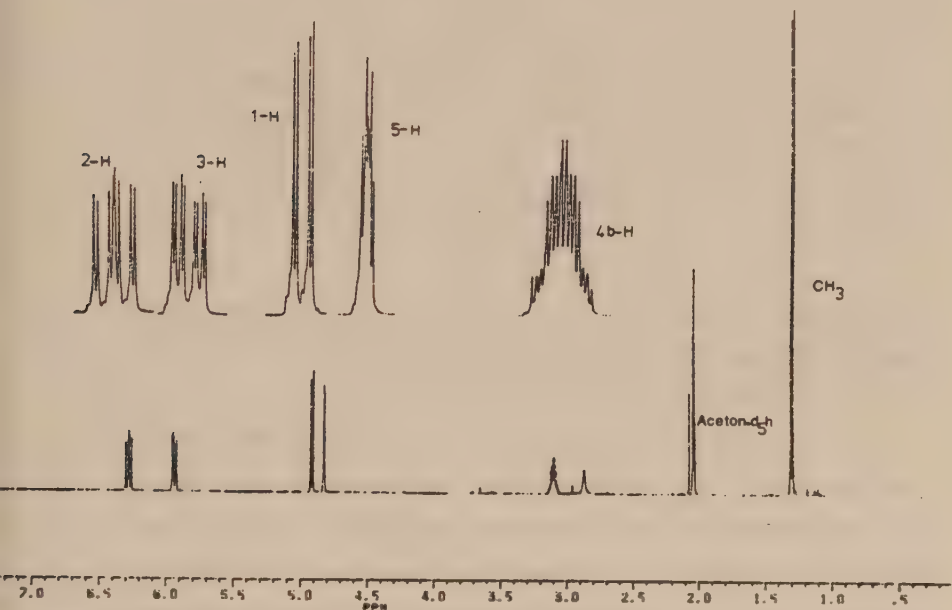


Abb. 79: 1H -NMR (400 MHz, Aceton- d_6) von 48a

Darstellung von exo-6, endo-6-Methoxymethyl-2-thiabicyclo(3.1.0)hex-3-en 55a, 55b

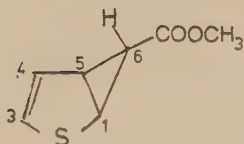
Synthese von exo-6-carbonsäuremethylester-2-thiabicyclo(3.1.0)hex-3-en 53a ⁴⁷⁾

Zu einer Lösung von 31 mg $Rh_2(OAc)_4$ in 60 ml Thiophen werden innerhalb von drei Stunden bei Raumtemperatur unter Argon 6.0 g (0.06 mol) Diazoessigsäuremethylester in 30 ml Thiophen getropft. Man läßt zwei Stunden lang nachrühren; Thiophen wird im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. An Rohprodukt erhält man

6 g (64% d. Th.); nach der Destillation (60°C, 10⁻³ Torr) werden 4 g reines Produkt isoliert.

Ausbeute: 4 g 53 (43% d. Th.)

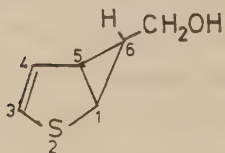
¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 1.11 (t, 1H, 6-H, J_{1,6} = J_{5,6} = 3.0 Hz); 3.06 (dubl. v. tripl., 1H, 5-H, J_{1,5} = 7.4 Hz); 3.52 (m, 1H, 1-H, J_{1,3} = 2 Hz); 3.71 (s, 3H, CH₃); 5.88 (dd, 1H, 4-H, J_{4,5} = 2.6 Hz); 6.18 (dd, 1H, 3-H, J_{3,4} = 5.6 Hz)



Synthese von exo-6, endo-6-Hydroxymethyl-2-thiabicyclo(3.1.0)hex-3-en 54a und 54b

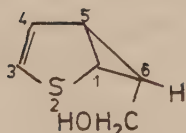
1.5 g (0.012 mol) 53 werden in trockenem Ether gelöst und bei -78°C unter Argon zu 46 ml einer 20 %igen DIBAL-H-Hexan-Lösung innerhalb von drei Stunden getropft; man läßt bei RT 2.5 Stunden lang nachrühren. Die Lösung wird bei -78° C mit 4 ml Methanol und 4 ml THF/H₂O = 4/1 versetzt, dann läßt man sie auf RT erwärmen. Die ausgeschiedenen Salze werden abgesaugt und mit Ether gewaschen. Das Filtrat wird einrotiert; zurück bleiben 1 g reines Produkt, das sich ¹H-NMR-spektroskopisch als ein Gemisch aus exo-54a und endo-54b im Verhältnis 3:1 erweist. Ausbeute: 1g (65% d. Th.)

¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 0.72 (sept., 1H, 6-H, J_{6,5} = J_{1,6} = 3.6 Hz); 1.63 (br, s, OH); 2.42 (dt, 1H, 5-H, J_{1,5} = 7.4 Hz); 2.83 (dd, 1H, 1-H, J_{1,3} = 1.6 Hz); 3.58 (d, 2H, 6-CH₂, J_{6,6-CH₂} = 6.8 Hz); 5.76 (dd, 1H,



4-H, $J_{4,5} = 2.4$ Hz), 5.97 (dd, 1H, 3-H, $J_{3,4} = 5.8$ Hz),

+



δ /ppm = 1.22 (quint., 1H, 6-H); 1.63 (br. s, OH); 2.72 (dt, 1H, 5-H, $J_{1,5} = J_{5,6} = 7.2$ Hz); 3.15 (t, 1H, 1-H, $J_{1,5} = J_{1,6} = 7.2$ Hz); 3.47 (d, 2H, 6-CH₂, $J_{6,6-CH_2} = 7.6$ Hz); 5.62 (dd, 1H, 4-H, $J_{3,4} = 5.8$ Hz, $J_{4,5} = 2.4$ Hz); 6.08 (dd, 1H, 3-H, $J_{1,3} = 1.6$ Hz)

IR (neat): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3600-3100 (OH); 3010 (C=C-H); 2940-2880 (C-H); 1400 (C-H); 1250 (C-S); 1050-1000 (C-O)

MS: m/e (70 eV): 128 (M⁺, 2 %); 97 (M⁺-CH₂OH, 100 %), 83 (M⁺-CH₂CH₂OH, 7 %)

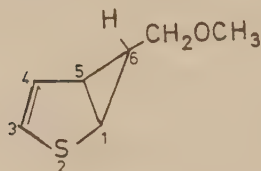
Synthese von exo-6, endo-6-Methoxymethyl-2-thiabicyclo(3.1.0)hex-3-en 55a und 55b

In einem Zweihalskolben werden 0,3 g NaH in 12 ml getrocknetem Ether vorgelegt (nach Waschen einer 55-60 %igen NaH-Dispersion in Öl mit Pentan). Bei 0°C und laufendem Argonstrom werden 0.9 g (7.03 mmol) 54a, 54b in 10 ml Ether hinzugegotropft. Es wird 5 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt, bis keine H₂-Entwicklung zu beobachten ist. Anschließend tropft man 10 g (0.07 mol) CH₃I (10 facher Überschuß) in 50 ml Ether hinzu und rührt bei Lichtausschluß über Nacht. Das gebildete NaI wird

über eine Glasnutsche abfiltriert, der Ether im schwachen Vakuum entfernt. Durch Destillation des Rückstandes bei Raumtemperatur und 10^{-3} Torr erhält man 0.6 g Produkt, das sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch als ein mit Hilfe von GC und HPLC nicht trennbares Epimerengemisch von 55a und 55b im Verhältnis 3:1 erweist.

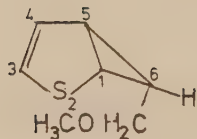
Ausbeute : 0.6 g (60% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.71 (sept., 1H, 6-H, $J_{6,5}$ = $J_{6,1}$ = 3.6 Hz); 2.41 (dt, 1H, 5-H, $J_{5,1}$ = 7.4 Hz, $J_{5,4}$ = 2.4 Hz); 2.81 (ddd, 1H, 1-H); 3.32 (d, 2H, 6- CH_2 , $J_{6,6-\text{CH}_2}$ = 6.8 Hz); 3.32 (s, 3H, O- CH_3); 5.75 (dd, 1H, 4-H, $J_{3,4}$ = 5.8 Hz); 5.95 (dd, 1H, 3-H, $J_{1,3}$ = 1.6 Hz)



+

δ/ppm = 1.16 (quint., 1H, 6-H, $J_{5,6}$ = 7.5 Hz); 2.70 (m, 1H, 5-H, $J_{4,5}$ = 2.4 Hz); 3.13 (t, 1H, 1-H, $J_{1,5}$ = $J_{1,6}$ = 7.2 Hz); 3.31 (d, 2H, 6- CH_2 , $J_{6,6-\text{CH}_2}$ = 6.8 Hz); 3.31 (s, 3H, O- CH_3); 5.59 (dd, 1H, 4-H, $J_{3,4}$ = 5.8 Hz); 6.04 (dd, 1H, 3-H, $J_{1,3}$ = 1.6 Hz)



IR (neat): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3050-2820 (C=C-H, C-H); 1550; 1450, 1400 (C-H); 1250, 1220, 1200 (C-S); 1130, 1100 (C-O)

MS: m/e (70 eV) = 142 (M^+ , 3 %); 111 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$, 5 %); 97 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OCH}_3$, 100 %)

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{OS}$ ber.: 142.0452 gef.: 142.0452 (massenspektr.)

Photolysen von Homofuran 10

In Tab. 54 sind die durchgeführten Photolysen bei der entsprechenden Wellenlänge als Funktion von Lösungsmittel, Bestrahlungszeit und Temperatur zusammengestellt. Die Reaktionen wurden gaschromatographisch mit Hilfe von Tetrahydropyran als internen Standard oder ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt.

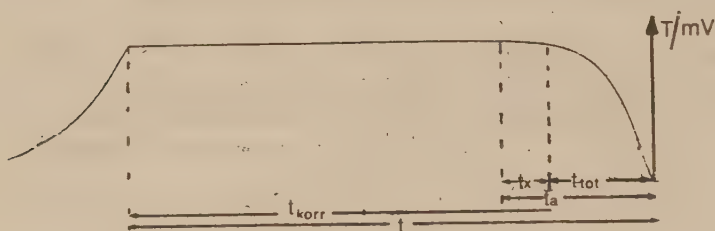
Tab. 54: Photolysen von Homofuran 10

λ/nm	Lösungsmittel	T/°C	t/h	Beobachtung
254, NPK	CD_3CN	20	19	keine neuen Produkte
254, NPK	CD_3CN	72	42	keine neuen Produkte, starke Dunkelfärbung der Lösung
254, Rayo- net-Reaktor	Dodecan	73	20	keine neuen Produkte
254, Rayo- net-Reaktor	Dodecan	90	8	Verringerung der Konzentration von 10, keine neuen Produkte
300, Rayo- net-Reaktor	Dodecan	72	45	Verringerung der Kon- zentration von 10, aber keine neuen Pro- dukte

Die Photolysen mit der Niederdrucklampe (NPK, 254 nm) wurden im NMR-Röhrchen durchgeführt. Für die Photolysen im Rayonet-Reaktor (254 nm bzw. 300 nm) benötigte man ein speziell angefertigtes thermostatisierbares Quarz-Photolysegefäß mit geringem Volumen unter Verwendung eines Wasserbadthermostaten der Firma Lauda (Temperaturkonstanz: $\pm 0.01^\circ\text{C}$).

11. Anhang1) Bestimmung der Totzeit für die bei den Druckkinetiken im Autoklaven gemessenen Reaktionszeiten

Es ergibt sich folgender Temperaturverlauf beim Aufheizen des Autoklaven:



t = Reaktionszeit; $t_{korr.}$ = korrigierte Reaktionszeit; t_a = Aufheizzeit; $t_{tot} = t - t_{korr.}$ = Totzeit; $t_x = t_a - t_{tot}$

Die Aufheizphase hat offenbar entscheidenden Einfluß auf die Thermolysezeit, so daß eine genaue Bestimmung der Totzeit des Autoklaven, wie sie von uns durchgeführt wurde, unerlässlich ist. In der Abkühlperiode dagegen sinkt die Temperatur des Autoklaven schnell auf Temperaturen ab, bei denen die Abfangreaktionen von 10 mit FN und NPMI keine nennenswerte Rolle mehr spielen, so daß die Fehler, die man bei Bestimmung der Thermolysezeit eventuell durch unterschiedlich lange Abkühlzeiten macht, sehr gering sind.

Nach folgender Berechnungsmethode muß bei ein und derselben Reaktion (E_a = konst.) die Totzeit bei verschiedenen Abfängerkonzentrationen unabhängig vom Druck jeweils gleich lang sein.

Es gilt: $k = \frac{1}{t_{\text{korr.}}} \cdot \ln \frac{[10]_0}{[10]_t}$

$$k = \frac{1}{t_x} \cdot \ln \frac{[10]_0}{[10]_{t_a}}$$

Es ergibt sich:

$$\frac{1}{t_{\text{korr.}}} \cdot \ln \frac{[10]_0}{[10]_t} = \frac{1}{t_x} \cdot \ln \frac{[10]_0}{[10]_{t_a}}$$

$$t_{\text{korr.}} = t_x \cdot \frac{\ln \frac{[10]_0}{[10]_t}}{\ln \frac{[10]_0}{[10]_{t_a}}}$$

$$t_{\text{korr.}} = (t_a - t + t_{\text{korr.}}) \cdot \frac{\ln \frac{[10]_0}{[10]_t}}{\ln \frac{[10]_0}{[10]_{t_a}}}$$

$$t_{\text{korr.}} \cdot \left(1 - \frac{\ln \frac{[10]_0}{[10]_t}}{\ln \frac{[10]_0}{[10]_{t_a}}} \right) = (t_a - t) \cdot \frac{\ln \frac{[10]_0}{[10]_t}}{\ln \frac{[10]_0}{[10]_{t_a}}}$$

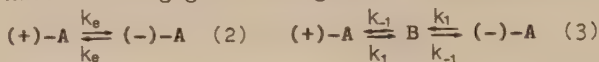
$$t_{\text{korr.}} \cdot \left(\frac{\ln \frac{[10]_0}{[10]_{t_a}} - \ln \frac{[10]_0}{[10]_t}}{\ln \frac{[10]_0}{[10]_{t_a}}} \right) = (t_a - t) \cdot \frac{\ln \frac{[10]_0}{[10]_t}}{\ln \frac{[10]_0}{[10]_{t_a}}}$$

$$t_{\text{korr.}} = (t_a - t) \cdot \left(\frac{\ln \frac{[10]_0}{[10]_t}}{\ln \frac{[10]_0}{[10]_{t_a}} - \ln \frac{[10]_0}{[10]_t}} \right)$$

$$t_{\text{korr.}} = (t - t_a) \cdot \left(\frac{1}{1 - \frac{\ln \frac{[10]_0}{[10]_{t_a}}}{\ln \frac{[10]_0}{[10]_t}}} \right) \quad (1)$$

2) Ableitung der Beziehung $k_e = 1/2 k_1 = 1/2 k_{rac}$ für die Racemisierung

Für die Racemisierung gelten folgende Gleichungen:



Es gilt $k_e = 1/2 k_1$

Ableitung:

Aus (2) ergibt sich folgender kinetischer Ansatz:

$$\frac{d[(+)-A]}{dt} = -k_e \cdot [(+)-A] + k_e \cdot [(-)-A]$$

$$[(-)-A] = [A_0] - [(+)-A]$$

$$\frac{d[(+)-A]}{dt} = -2 \cdot k_e \cdot [(+)-A] + k_e \cdot [A_0]$$

$$\ln \frac{k_e \cdot [A_0]}{2k_e \cdot [A] - k_e \cdot [A_0]} = 2 \cdot k_e \cdot t$$

$$\ln \frac{[A_0]}{2[A] - [A_0]} = 2 \cdot k_e \cdot t \quad (4)$$

Aus (3) ergibt sich folgender kinetischer Ansatz:

$$\frac{d[(+)-A]}{dt} = -k_1 \cdot [(+)-A] + k_{-1} \cdot [B]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 \cdot [(+)-A] + [(-)-A] - 2 \cdot k_{-1} \cdot [B] \approx 0$$

$$[B] = \frac{k_1 \cdot [(+)-A] + [(-)-A]}{2k_{-1}} = \frac{k_1}{2k_{-1}} \cdot [A_0]$$

$$\frac{d[(+)-A]}{dt} = -k_1 \cdot [(+)-A] + k_1/2 \cdot [A_0]$$

$$\ln \frac{k_1/2 \cdot [A_0]}{k_1 \cdot [A] - k_1/2 \cdot [A_0]} = k_1 \cdot t$$

$$\ln \frac{[A_0]}{2 \cdot [A] - [A_0]} = k_1 \cdot t \quad (5)$$

Vergleich der Gleichungen (4) und (5) ergibt:

$$k_e = 1/2 \cdot k_1 \quad (6)$$

3) Ableitung der Beziehungen $k_1 = 2 \cdot k_e'$ und $k_4 = 2 \cdot k_e$ für die Epimerisierung

Für die Epimerisierung gelten folgende Gleichungen:



Es gilt: $k_1 = 2 \cdot k_e'$ und $k_4 = 2 \cdot k_e$.

Ableitung:

Aus (7) ergibt sich folgender kinetischer Ansatz:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_e' \cdot [A] + k_e \cdot [A']$$

$$[A'] = [A]_0 - [A]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = - (k_e + k_e') \cdot [A] + k_e \cdot [A]_0 \quad (9)$$

$$\ln \frac{[A]_0 - [A]_{\infty}}{[A] - [A]_{\infty}} = (k_e + k_e') \cdot t = k_{\text{epim.}} \cdot t = (k_e + k_e') \cdot t = k_e' (1 + K) \cdot t$$

Aus (8) ergibt sich folgender kinetischer Ansatz:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 \cdot [A] + k_2 \cdot [B]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 \cdot [A] + k_4 \cdot [A'] - (k_2 + k_3) \cdot [B] \sim 0$$

$$[B] = \frac{k_1 \cdot [A] + k_4 \cdot [A']}{k_2 + k_3}$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 \cdot [A] + \frac{k_2 \cdot (k_1 \cdot [A] + k_4 \cdot ([A]_0 - [A]))}{(k_2 + k_3)}$$

$$\frac{d[A]}{dt} = - \frac{k_1 \cdot (k_2 + k_3) \cdot [A] + k_1 \cdot k_2 \cdot [A] - k_2 \cdot k_4 \cdot [A] + k_2 \cdot k_4 \cdot [A]_0}{k_2 + k_3}$$

$$\frac{d[A]}{dt} = - \frac{(k_1 k_3 + k_2 k_4)}{k_2 + k_3} [A] + \frac{k_2 k_4 [A]_0}{k_2 + k_3}$$

Aufgrund der Gültigkeit des Hammond-Postulats läßt sich hier folgende Annahme machen:

$$k_2 \sim k_3$$

Es ergibt sich:

$$\frac{d[A]}{dt} = - \frac{(k_1 + k_4)}{2} [A] + \frac{k_4}{2} [A]_0 \quad (10)$$

Aus dem Vergleich der Gleichungen (9) und (10) folgt:

$$k_4 = 2 k_e \quad (11)$$

$$k_1 + k_4 = 2 (k_e + k_e')$$

$$k_1 = 2 k_e' \quad (12)$$

4) Unterdrückung von Lösungsmittelsignalen mittels Relaxation

Durch einen selektiven 180 Grad - Puls auf das Störsignal wird die Boltzmannverteilung invertiert und Z-Magnetisierung erzeugt. Diese strebt nach der Wiederherstellung des Grundzustandes und durchwandert nach einer Zeit von $T_1 \ln(2)$ den Nullpunkt. Ein zu diesem Zeitpunkt angewendeter nicht selektiver 90 Grad-Puls kann somit nur für die anderen Signale zu Quermagnetisierung führen, welche im Anschluß gemessen wird. Da die Relaxationszeiten der zu messenden Substanz wesentlich kürzer als die des Störsignals sind, werden Imperfektionen bei der selektiven Anregung weitgehend eliminiert.

12. Literaturverzeichnis

- 1) a) R. B. Woodward, R. Hoffmann, Angew. Chem. 1969, 81, 797
b) K. N. Houk, Topics in Current Chemistry 1979, 2
c) K. Fukui, Acc. Chem. Res. 1971, 4, 57
d) M.J.S. Dewar, Angew. Chem. 1971, 83, 859
e) M.J.S. Dewar, A.B. Pierini, J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 203, 209
- 2) J. Sauer, R. Sustmann, Angew. Chem. 1980, 92, 773 u. dt. zit. Lit.
- 3) a) W. Oppolzer, Angew. Chem. 1977, 89, 10
b) W. Oppolzer, Synthesis 1978, 7, 793
c) A. Calatroni, R. Gandolphi, Heterocycles 1980, 14, 1015
- 4) a) W.B. Hammond, N.J. Turro, J. Am. Chem. Soc. 1966, 88, 2880
b) N.J. Turro, S.S. Edelson, J. R. Williams, T.R. Darling, J. Am. Chem. Soc. 1968, 90, 1926, 4499
c) N.J. Turro, Acc. Chem. Res. 1969, 2, 25
- 5) a) A.T. Blomquist, Y.C. Meinwald, J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 667
b) G.N. Fickes, T.E. Metz, J. Org. Chem. 1978, 43, 4057
- 6) R.C. Cookson, S.S.H. Gilani, J.D.R. Stevens, Tetrahedron Lett. 1962, 615
- 7) a) H. Prinzbach, H. Bingmann, J. Markert, G. Fischer, L. Knothe, W. Eberbach, J. Brokatzky-Geiger, Chem. Ber. 1986, 119, 589 u. dt. zit. Lit.
b) S. Nishida, T. Imai, K. Hamatsu, T. Tsuji, M. Murakami, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1983, 1191
- 8) J.E. Baldwin, R.K. Pinschmidt, Jr., Tetrahedron Lett.

1971, 935

- 9) M. Christl, E. Brunn, F. Lanzendörfer, J. Am. Chem. Soc.
1984, 106, 373
- 10) a) S. Sarel, A. Felzenstein, J. Yovell, J. Chem. Soc.,
Chem. Comm. 1973, 859; 1974, 753; 1975, 919
b) S. Sarel, A. Felzenstein, M. Weisz, Isr. J. Chem.
1982, 22, 64
c) S. Sarel, M. Langbeheim, Tetrahedron Lett. 1978, 1219
d) S. Sarel, E. Breuer, J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 6522
- 11) S. Sarel, Vortrag Univ. Bochum, 4. 7. 1986
- 12) S. R. Tanny, F.W. Fowler, J. Org. Chem. 1974, 39, 2715
- 13) a) C.D. Smith, J. Am. Chem. Soc. 1966, 88, 4273
b) I. Tabushi, K. Yamamura, Z. Nishida, J. Am. Chem. Soc.
1972, 94, 787
- 14) a) M. Prinzbach, R. Fuchs, R. Kitzing, H. Achenbach, Angew.
Chem. 1968, 79, 699
b) H. Prinzbach, Pure & Appl. Chem. 1968, 16, 17
- 15) S.R. Tanny, F.W. Fowler, J. Am. Chem. Soc. 1973, 95, 7320
- 16) R. Herges, Dissertation, Univ. München 1985
- 17) E. Müller, H. Kessler, H. Fricke, H. Suhr, Tetrahedron Lett.
1963, 16, 1047
- 18) W.v. E. Doering; W.R. Roth, Tetrahedron Lett. 1963, 19,
715
- 19) D. Schröer, Diplomarbeit, Univ. Bochum 1982
- 20) H. Günther, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973, S. 106 ff
- 21) a) I. Ugi, R. Herges, Angew. Chem. 1985, 97, 596
b) R. Herges, I. Ugi, Chem. Ber. 1986, 119, 829

- 22) M.W. Lee, W.C. Herndon, J. Org. Chem. **1978**, 43, 518
- 23) W. Adam, A. Griesbeck, F.-G. Klärner, D. Schröer, Angew. Chem. **1986**, 98, 1006
- 24) R.H. Fleming, B.M. Murray, J. Org. Chem. **1979**, 44, 2280
- 25) R. Huisgen, Acc. Chem Res. **1977**, 10, 199
- 26) a) R. Huisgen, Angew. Chem. **1970**, 82, 785
b) F. Mietzsch, Dissertation, Universität München 1965
c) R. Huisgen, F. Mietzsch, Angew. Chem. **1964**, 76, 36
- 27) a) R. Huisgen, W.D. Wirth, Versuche 1960/61
b) T. Tsuji, Sh. Teratzke, H. Tamida, Bull. chem. Soc. Jap. **1969**, 42, 2033
- 28) M.B. Rubin, J. Am. Chem. Soc. **1981**, 103, 7791
- 29) J. Wolfhugel, A. Maujean, J. Chuche, Tetrahedron Lett. **1973**, 18, 1635
- 30) a) G. Hesse, R. Hagel, Justus Liebigs Ann. Chem. **1976**, 8, 996
b) G. Hesse, R. Hagel, Chromatographia **1973**, 6, 277
c) A. Mannschreck, R. Mintes, G. Becher, G. Stühler, Angew. Chem. **1980**, 92, 490
d) A. Mannschreck, A. Eiglsperger, G. Stühler, Chem. Ber. **1982**, 115, 1568
- 31) K. Hintzer, Dissertation, Univ. Tübingen **1983**
- 32) a) V. Schurig, W. Bürkle, J. Am. Chem. Soc. **1982**, 104, 7573
b) V. Schurig, R. Weber, J. Chromatographia **1981**, 217, 51; **1984**, 289, 321
- 33) W. Kirmse, Pham Van Chiem, V. Schurig, Tetrahedron Lett. **1985**, 26, 197

- 34) a) E.C.G. Jones, J. Kenner, J. Chem. Soc. 1933, 363
b) D.W. Adamson, J. Kenner, J. Chem. Soc. 1935, 286
c) Organic Reactions, 8, S. 390
- 35) G.O. Schenck, R. Steinmetz, Liebigs Ann. Chem. 1963, 668, 19
- 36) a) R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. 1970, 33, 2907
b) H. Günther, Tetrahedron Lett. 1970, 59, 5173
- 37) S. Hammes, Diplomarbeit in Vorbereitung, 1986
- 38) a) W.v.E. Doering, E.K.G. Schmidt, Tetrahedron 1971, 27, 2005
b) W.v.E. Doering, J.B. Lambert, Tetrahedron 1963, 19, 1989
- 39) a) F.-G. Klärner, Angew. Chem. 1974, 86, 270
b) F.-G. Klärner, F. Adamsky, Chem. Ber. 1983, 116, 299
c) F.-G. Klärner, Top. Stereochem. 1984, 15
- 40) B. Dogan, Dissertation, Univ. Bochum 1985
- 41) W.R. Roth, M. Martin, Tetrahedron Lett. 1967, 47, 4695
- 42) M.H. Chang, D.A. Dougherty, J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 1131
- 43) a) P.G. Gassman, K.T. Mansfield, T.J. Murphy, J. Am. Chem. Soc. 1969, 91, 1684
b) P.G. Gassman, G.D. Richmond, J. Am. Chem. Soc. 1970, 92, 2091
- 44) B. Muskulus, Dissertation, Univ. Bochum 1983
- 45) a) S. Fukuzumi, J.K. Kochi, Tetrahedron 1982, 38, 1035
u. dt. zit. Lit.
b) R. Sustmann, M. Dern, H.G. Korth, G. Kopp, Angew. Chem. 1985, 97, 324
- 46) a) R. Sustmann, H.J. Dern, Chem. Ber. 1983, 116, 2958
b) R. Sustmann, F. Lübke, J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 6037

- 47) a) R.J. Gillespie, A.E.A. Porter, J.C.S. Perkin I, **1979**,
2624
b) R.J. Gillespie, J. M.-Rust, P. M.-Rust, J. Chem. Soc.
Chem. Comm. **1978**, 88
- 48) C.W. Rees, C.E. Smithen, Advan. Heterocycl. Chem. **1964**,
3, 57
- 49) a) E. Reynolds, J. Chem. Soc. **1909**, 95, 505
b) S.R. Tanny, J. Grossman, F.W. Fowler, J. Am. Chem. Soc.
1972, 94, 6495
c) N.W. Gabel, J. Org. Chem. **1962**, 27, 301
- 50) a) H.M. Frey, Adv. Phys. Org. Chem. **1966**, 4, 147
b) H.M. Frey, R. Walsh, Chem. Rev. **1969**, 69, 103
c) M.R. Willcott, R.L. Cargill, A.B. Sears, Prog. Org.
Chem. **1972**, 9, 25
- 51) W. Kirmse, P. Sandkühler, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 1394
- 52) H. Upadek, Dissertation, Univ. Bochum **1977**
- 53) G. Rottländer, Dissertation, Univ. Bochum **1984**
- 54) M. Stepputtis, Diplomarbeit, Univ. Bochum **1983**
- 55) M. Stepputtis, Dissertation, Univ. Bochum, in Vorbereitung
- 56) H.M. Frey, G.R. Hopkins, J. Chem. Soc. B, **1970**, 1410
- 57) F. Scheidt, W. Kirmse, J. Chem. Soc. Chem Comm. **1972**, 716
- 58) R.K. Lustgarten, H.G. Richey, Jr., J. Am. Chem. Soc. **1974**,
96, 6393
- 59) W. Kirmse, H.-R. Murawski, J. Chem. Soc., Chem. Comm. **1977**,
122; **1978**, 392
- 60) J.M. Simson, H.G. Richey, Jr., Tetrahedron Lett. **1973**, 27,
2545
- 61) M.J. Goldstein, M.S. Benzon, J. Am. Chem. Soc. **1972**, 94,

5119

- 62) R.S. Cooke, U.H. Andrews, J. Am. Chem. Soc. **1974**, 96, 2974
- 63) a) D. Garin, Tetrahedron Lett. **1977**, 35, 3035
b) J.E. Baldwin, K.E. Gilbert, J. Am. Chem. Soc. **1976**, 98, 8283
- 64) H. Markwitz, Dissertation, Universität Bochum 1981
- 65) D. Schuijl-Laros, P.J.W. Schuijl, L. Brandsma, Recl. Trav. Chim. **1972**, 91, 785
- 66) R. Grafing, L. Brandsma, Gazz. chim. Ital. **1967**, 97, 397
- 67) L. Brandsma, P.J. Wolfhugel, Recl. Trav. Chim. **1969**, 88, 30
- 68) R. Gräfig, L. Brandsma, Recl. Trav. Chim. **1979**, 98, 501
- 69) R. Huisgen, Acc. Chem. Res. **1977**, 10, 117
- 70) R. Huisgen, Pure & Appl. Chem. **1981**, 53, 171
- 71) J. Becker, Numerische Mathematik für Ingenieure, Stuttgart 1977
- 72) Org. Synth. IV, S. 250; V, S. 351
- 73) M. Newton, J.M. Schulman, J. Am. Chem. Soc. **1972**, 94, 767
D.R. Whitman, J.F. Chiang, J. Am. Chem. Soc. **1972**, 94, 1126
M. Pomerantz, E.W. Abrahamson, J. Am. Chem. Soc. **1966**, 88, 3970
- 74) H.H. Harkins, T.B. Johnson, J. Am. Chem. Soc. **1929**, 51, 1237
- 75) M. Regitz, F. Menz, Chem. Ber. **1968**, 101, 2622
- 76) W.C. Herndon, L.L. Lowry, J. Am. Chem. Soc. **1964**, 86, 1922
- 77) J.P. Chesick, J. Am. Chem. Soc. **1963**, 85, 2720
- 78) a) P. Schiess, H.L. Chia, Helv. Chim. Acta **1970**, 53, 485
b) P. Schiess, P. Radimerski, Angew. Chem. **1972**, 84, 345

- 79) H.G. Richey jr., D.W. Shull, Tetrahedron Lett. 1976, 575
- 80) a) A.G. Anastassiou, R.C. Griffith, Chem. Comm. 1971, 1301
b) A.G. Anastassiou, R.C. Griffith, J. Am. Chem. Soc. 1973,
95, 2379
c) G. Boche, G. Schneider, Tetrahedron Lett. 1974, 28, 2449

Lebenslauf

Name:	Dietmar Schröer	
Geburtsdatum/-ort:	14. Oktober 1958 in Iserlohn	
Familienstand:	ledig	
Schulbildung:	1965-1968	Volksschule in Iserlohn
	1968-1974	Städt. Realschule in Iserlohn
	1974-1977	Friedrich-Leopold-Woeste-Gymnasium in Hemer
Studium:	10/1977	Beginn des Chemie-Studiums an der Ruhr-Universität Bochum
	10/1979	Vordiplom
	11/1981-	
	11/1982	Diplomarbeit am Lehrstuhl für Org. Chem. I an der Ruhr-Universität Bochum
	12/1982	Erlangung des akademischen Grades Diplom-Chemiker
	1/1983-	
	5/1986	Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Institut für Org. Chemie I an der Ruhr-Universität Bochum unter der Leitung von Prof. Dr. F.-G. Klärner
	1/1983-	
	4/1985	wissenschaftliche Hilfskraft
	5/1985-	
	12/1986	wissenschaftlicher Mitarbeiter

